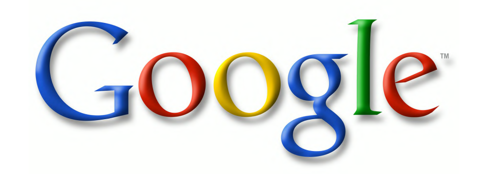


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

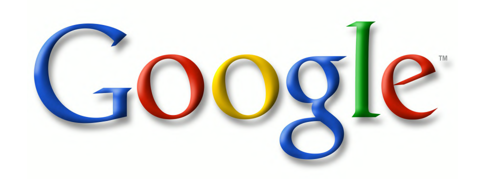
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


3 3433 06275150 2

PAL
Annual

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1883.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR.

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

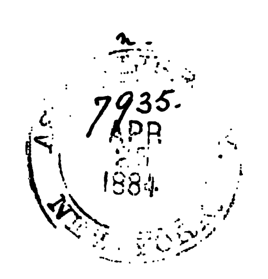
---

5 30
CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1883


7935
APR
1884

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR L'ÉTUDE DES RADIATIONS INFRA-ROUGES AU MOYEN DES PHÉNOMÈNES DE PHOSPHORESCENCE;

PAR M. HENRI BECQUEREL,

Ingénieur des Ponts et Chaussées.

Mémoire présenté en extraits à l'Académie des Sciences, les 8 janvier, 23 avril, 25 juin et 9 juillet 1883.

PREMIÈRE PARTIE.

SPECTRE SOLAIRE INFRA-ROUGE, SPECTRES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DE DIVERSES SUBSTANCES.

RÉSUMÉ HISTORIQUE.

William Herschel (1), en 1800, découvrit que, en projetant sur le réservoir d'un thermomètre les rayons du spectre solaire, on observe une élévation de température variable avec les diverses régions du spectre. L'action calorifique, faible pour les rayons bleus, augmentait en s'avançant vers le rouge, et s'étendait même au delà, présentant plusieurs maxima et minima dans une région où les radiations sont invisibles. Cette découverte fut presque immédiatement suivie de l'observation d'autres radiations

(1) *Phil. Trans.*, 1800.

invisibles, à l'autre extrémité du spectre au delà des rayons bleus et violets et donnant lieu à la réduction des sels d'argent. La présence de ces radiations fut signalée par Ritter, Inglefield et Wollaston; ce dernier physicien observa en outre qu'en limitant le faisceau de lumière solaire tombant sur le prisme, par une fente étroite parallèle aux arêtes de celui-ci, le spectre lumineux était sillonné de raies obscures parallèles à la fente. On sait comment Fraunhofer, en 1815, fit une étude très précise de ces raies, montra leur fixité, et désigna les principales par des lettres dont la Science a conservé l'usage.

En 1842, en photographiant un spectre solaire convenablement épuré, mon père [1] découvrit, dans la région invisible ultra-violette, un très grand nombre de raies, dont il désigna les principaux groupes par des lettres continuant la nomenclature de Fraunhofer. L'expérience, répétée avec diverses substances impressionnables, permit de reconnaître dans l'impression d'une portion du spectre lumineux l'identité entre les raies observées à l'œil et celles de l'image photographique. Ce fut la première démonstration d'un fait que l'on discutait alors, savoir : que les phénomènes de lumière et d'action chimique, auxquels on ajouta bientôt les phénomènes de chaleur et de phosphorescence, étaient des manifestations diverses d'une radiation unique pour une région déterminée du spectre.

Il convient de rappeler enfin qu'une expérience de Foucault et les beaux travaux de MM. Kirchhoff et Bunsen montrèrent qu'il y a identité entre les raies obscures du spectre solaire et les raies brillantes de diverses vapeurs métalliques incandescentes.

Le spectre ultra-violet a été l'objet de travaux très étendus et très complets, dont il ne peut être question ici,

---

[1] *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 13 juin 1842. *Bibl. univ. de Genève*, 3e série, t. XL, p. 341 (1842), et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. IX, p. 314; 1843.

et qui ont permis d'étudier cette région avec autant de précision que le spectre lumineux.

La région infra-rouge, dont nous nous occupons dans le présent Mémoire, est au contraire beaucoup moins bien connue. Les méthodes d'investigation dont on pouvait faire usage ont en effet moins de délicatesse; aussi les divers savants qui se sont occupés de cette question ont-ils cherché tout d'abord à perfectionner les méthodes d'observation.

En 1840, John Herschel ([1]) proposa un moyen d'étude du spectre très original : il enduisait de noir de fumée, d'un seul côté, une feuille de papier qu'il imbibait ensuite d'éther ou d'alcool. Si l'on projette alors sur la face noircie, encore humide, un spectre solaire, l'évaporation donne lieu à des taches inégalement distribuées dans le rouge et l'infra-rouge, et qui apparaissent de l'autre côté de la feuille. Ce procédé, tel que l'a employé J. Herschel, accuse des minima d'action très marqués dans l'infra-rouge, mais les indications sont très diffuses. Divers expérimentateurs ont depuis répété cette expérience sans augmenter la précision des observations.

Vers la même époque, on remarqua ([2]) qu'en regardant directement le spectre au travers d'un verre bleu de cobalt foncé, qui élimine les rayons les plus lumineux du spectre, on distinguait en avant de A une forte raie accompagnée de raies plus fines. Cette méthode a été appliquée avec beaucoup de perfection par Sir D. Brewster, comme on le verra plus loin.

Dans le Mémoire cité plus haut ([3]), mon père, en 1842, signala une propriété nouvelle des rayons rouges et infra-

---

([1]) *Phil. Magazine*, 1840.

([2]) *Bibl. univ. de Genève. — Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. XXII, p. 382 (1839), et t. XXIII, p. 185. *Atheneum. Associat. Britannique* (1839).

([3]) *Bibl. univ. de Genève. — Arch. des Sc. phys. et nat.*, 1842. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VI, p. 314 (1843); t. XXII, p. 244 (1848).

rouges, celle de détruire la phosphorescence. L'action de ces radiations est inverse de celle des rayons de l'autre extrémité du spectre qui excitent au contraire la phosphorescence. En projetant un spectre sur une substance phosphorescente primitivement insolée, il obtenait sur la surface lumineuse une image obscure de la région rouge et infra-rouge, mais c'est seulement plus tard qu'il amena ce procédé à une perfection suffisante pour permettre de voir d'une manière continue les raies que présente cette région du spectre.

Quelques années auparavant, en 1839 [1], il avait observé que les rayons rouges pouvaient impressionner une plaque daguerrienne préalablement exposée à la lumière, et avait appelé les rayons les moins réfrangibles des rayons *continuateurs,* parce qu'ils continuaient l'action chimique commencée par les rayons bleus. En 1841, M. Majocchi [2] montra que la chaleur rayonnante pouvait continuer également une action chimique commencée sous l'action de la lumière.

Les rayons rouges extrêmes et infra-rouges peuvent produire sur les plaques daguerriennes par une action suffisamment prolongée, ou après une impression préalable à la lumière violette, des effets chimiques tels que la vapeur de mercure ne se fixe plus sur la plaque aux endroits frappés par ces rayons. Ces effets très curieux ont été étudiés par MM. John Herschel, Draper, Fizeau et Foucault, et par mon père [3]. M. J.-W. Draper [4], en 1843, put obtenir de cette manière la photographie de trois raies infra-rouges, qu'il désigna par α, β et γ; il projetait un

---

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences,* t. XI, p. 702.

(2) Majocchi, *Sull'azione chimica del Calorico* (*Annali di Fisica, Chim. e Matematiche,* 1841).

(3) E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets,* t. II, p. 91.

(4) J.-W. Draper, *On a new system of tithonographic spaces in the solar spectrum* (*Phil. Magaz.,* may 1843).

spectre sur une plaque daguerrienne iodée et bromée, soumise en même temps à l'action d'une lumière diffuse faible. Dans le même travail, l'auteur donne comme nouveau un dessin incomplet des raies ultra-violettes découvertes et publiées par mon père un an auparavant, et il croit y voir la preuve d'une indépendance entre les rayons lumineux et les rayons tithoniques (chimiques).

MM. Fizeau et Foucault (¹), en 1847, dans leur remarquable travail sur les interférences des rayons calorifiques, construisirent de petits thermoscopes d'une délicatesse et d'une sensibilité extrême, avec lesquels ils explorèrent le spectre calorifique du Soleil produit par un prisme en flint; ils observèrent ainsi la position de divers maxima et minima. M. Fizeau parvint à déterminer la longueur d'onde des régions correspondantes avec une précision qui ne paraît pas avoir été dépassée. Au moyen d'une lame cristalline placée entre deux polariseurs, il faisait naître dans le spectre lumineux et dans le spectre infra-rouge des bandes obscures dont il déterminait la position. On sait que, si l'on connaît les longueurs d'onde de deux bandes du système, on peut en déduire celles de toutes les autres. Par cette méthode M. Fizeau a obtenu les longueurs d'onde de diverses régions, notamment les nombres $0^{mm},001320$ et $0^{mm},001445$, correspondant à deux bandes du spectre solaire, dont la seconde est très large.

Sir D. Brewster et J.-H. Gladstone (²), en 1860, publièrent une description très remarquable du spectre solaire visible. La région infra-rouge a été l'objet d'une attention toute particulière. En prenant les plus grandes précautions, en lavant l'œil au moment d'observer et en l'armant d'un verre bleu cobalt, MM. Brewster et Gladstone sont parvenus à voir et à étudier très nettement une ving-

(¹) *Comptes rendus*, t. XV, p. 447; 1847. — *Bulletin de la Soc. Philomathique*, 11 déc. 1847.

(²) *Phil. Transactions*, t. CL, p. 149; 1860.

taine de raies et bandes en avant de A, jusqu'à une forte raie vue par M. Matthiessen en 1844, et que l'on aperçoit du reste assez facilement. Au delà, les auteurs avaient vaguement indiqué la position de quelques raies. Le groupe A en particulier a été décrit avec une grande perfection de détails. Nous reviendrons du reste, dans le cours de ce Mémoire, sur les raies observées par MM. Brewster et Gladstone. Il convient de citer encore dans ce travail la description des raies et bandes telluriques dues à l'absorption atmosphérique, découvertes par Sir D. Brewster en 1833 ([1]). Ces bandes ont été étudiées depuis par M. Janssen, qui a montré qu'elles étaient résolubles en raies plus fines et dues en partie à l'absorption par la vapeur d'eau.

M. P. Desains ([2]), depuis 1868, a publié une série de très importantes recherches sur les spectres calorifiques obscurs. Parmi les résultats relatifs au spectre solaire, nous citerons notamment l'observation de la variabilité du spectre calorifique avec la pureté de l'atmosphère et la hauteur du Soleil, ainsi que les phénomènes d'absorption produits par l'eau. Une mince couche d'eau suffit pour faire apparaître dans le spectre continu d'une source calorifique artificielle des maxima et minima analogues à ceux du spectre solaire. Nous verrons par la suite de ce travail que l'identité entre certaines bandes atmosphériques et celles de l'eau est complète.

M. P. Desains, faisant usage d'une pile thermo-électrique, observait les maxima et minima d'action calorifique. La même méthode servit à M. Lamansky ([3]) en 1871, pour étudier avec soin la distribution de la chaleur dans le spectre solaire. Il promenait dans un spectre très pur une pile linéaire très sensible, et obtenait dans l'infra-rouge trois

---

([1]) *Trans. phil. d'Édimbourg*, t. XII, p. 544; 1833.

([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1868 à 1870.

([3]) *Monatsberichte König. Acad. der Wissenschaften*, Berlin, 1871; *Ann. de Poggendorff*, t. CXLVI, p. 200 (1872); *Phil. Mag.*, 1872.

minima calorifiques nettement accusés, c'est-à-dire trois bandes d'absorption. M. Lamansky signale en outre la variabilité de position et d'intensité de ces minima par rapport aux maxima extrêmes, suivant les époques et l'état de l'atmosphère.

Les appareils thermoscopiques de plus en plus sensibles, que l'on construit aujourd'hui, permettent d'explorer les phénomènes thermiques du spectre invisible très loin dans l'infra-rouge, mais ils indiquent seulement la présence de bandes plus ou moins larges, et n'ont pas la délicatesse d'une observation optique ou d'une épreuve photographique. Ces derniers procédés font voir des raies très fines qui échappent aux autres méthodes.

M. Vogel avait observé que certaines teintures communiquaient leur pouvoir absorbant à l'iodure et au bromure d'argent impressionnables, de telle sorte que ces substances devenaient sensibles à l'action de rayons peu réfrangibles qui, avant l'action de la matière colorante, n'exerçaient sur les composés d'argent aucun effet appréciable. Mon père a fait une observation semblable pour la chlorophylle.

En 1875, le capitaine Waterhouse (1), au moyen de surfaces impressionnables teintes avec une couleur bleue et préalablement exposées à la lumière diffuse, parvint à photographier avec beaucoup de netteté des raies et groupes de raies s'étendant un peu plus loin dans l'infra-rouge que les raies dessinées par Brewster et Gladstone, à peu près à une distance de A égale à l'espace AC. La méthode photographique a depuis été notablement perfectionnée par le capitaine Abney.

En 1873 et 1876 (2), mon père montra que les effets

(1) *Proceedings Asiatic Society of Bengal*, nov. 1875.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 30 (1873), et t. LXXXIII, p. 249 (1876). E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 141. *Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 5; 1879.

d'extinction produits par les rayons rouges et infra-rouges sur les substances phosphorescentes, et dont il a été parlé plus haut, permettaient de discerner des raies dans la région infra-rouge, et il imagina une disposition permettant de voir d'une manière continue l'image négative de cette région du spectre, jusqu'en un point où les radiations ont une longueur d'onde double de celles des raies A. Cette disposition constitue une méthode très délicate d'investigation du spectre infra-rouge, et lui permit de fixer la position et la longueur d'onde d'un certain nombre de raies et bandes, plus nombreuses que celles qui avaient été indiquées jusqu'alors par les appareils thermoscopiques. On avait également par le même procédé les indices de réfraction de la matière formant le prisme, pour ces diverses radiations invisibles.

Cette méthode a le grand avantage d'être purement optique, de donner une image d'ensemble du spectre infra-rouge et, comme on le verra plus loin, de se prêter à des observations d'une extrême délicatesse; ces considérations m'ont engagé à reprendre depuis plusieurs années l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence.

Depuis le moment où j'ai repris ces recherches, plusieurs publications importantes ont été faites sur le même sujet.

Je rappellerai d'abord qu'en 1879 M. Mouton ([1]), en répétant avec une pile thermo-électrique les expériences de MM. Fizeau et Foucault, dont il a été question plus haut, observa des radiations d'une longueur d'onde considérable, et mesura incidemment la longueur d'onde de trois bandes remarquables du spectre solaire. Les nombres qu'il a donnés et dont nous parlerons plus loin coïncident exactement avec ceux qui ont été trouvés par M. Fizeau et par mon père.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 298; 1879.

Le capitaine Abney [1], en 1880, publia un important Mémoire sur la photographie du spectre infra-rouge; il annonça qu'il était parvenu à préparer une couche sensible aux radiations infra-rouges, donnant des images plus étendues que celles qu'avait obtenues le capitaine Waterhouse, et il appliqua son procédé à la photographie du spectre solaire. L'image du spectre prismatique ne contient que quelques bandes et est moins complète que l'image publiée par mon père en 1876; les longueurs d'onde que l'auteur attribue aux raies les moins réfrangibles sont obtenues par une sorte d'extrapolation, et me paraissent trop grandes. La partie la plus intéressante du travail de M. Abney est la photographie du spectre de diffraction donné par un réseau. Le dessin qui accompagne le Mémoire offre dans certaines régions une finesse de détails tout à fait remarquable et qu'aucun autre procédé n'a permis d'atteindre jusqu'ici, mais en outre il présente des lacunes singulières dont nous parlerons plus loin.

Comme il arrive forcément dans l'observation des spectres des réseaux, la région violette et ultra-violette du second spectre se superpose à la région rouge et infra-rouge du premier. On est obligé d'arrêter au moyen d'un écran coloré les radiations les plus réfrangibles, et l'on est cependant bien vite limité par les radiations qui subsistent forcément dans le second spectre comme dans le premier. Aussi le dessin de M. Abney ne s'étend-il que de la raie A à la longueur d'onde $0^{mm},000980$. Dans cette région il donne environ 180 raies, mais la finesse des détails est irrégulièrement distribuée. L'auteur a pu photographier sur la même plaque les raies connues de la région visible du second spectre de diffraction, et déterminer approximativement les longueurs d'onde par comparaison, de 760 à 980.

Je citerai, pour mémoire seulement, un travail de

---

[1] *Phil. Trans.*, janvier 1880.

M. J.-W. Draper (¹), publié en 1881, sur les phosphorographies du spectre solaire et les raies de la région infra-rouge. Dans ce travail sont reproduits, sous une forme moins parfaite, un certain nombre des résultats découverts et publiés par mon père depuis 1842, et dont l'auteur ne paraît pas avoir connaissance. Le travail de M. Draper ne contient aucun résultat nouveau; l'auteur retrouve les trois grosses bandes qu'il avait obtenues photographiquement en 1843, mais il n'a vu ni les bandes décrites par mon père en 1876, ni les raies fines que cette méthode permet d'apercevoir avec les précautions qui seront indiquées plus loin.

Enfin, en 1882, ont paru deux travaux importants sur la même question.

Le premier est dû à M. P. Desains (²), qui a résumé ses observations thermiques sur le spectre infra-rouge et a déterminé la position d'un grand nombre de maxima et minima s'étendant très loin en avant de A, beaucoup au delà de la région que permettent d'explorer les phénomènes de phosphorescence. La plupart de ces maxima et minima doivent coïncider avec les raies dont il sera question ci-après; nous reviendrons plus loin sur la représentation graphique de ces déterminations.

La seconde publication a été faite par M. S.-P. Langley (³) qui, au moyen de son ingénieux bolomètre, a étudié la distribution des phénomènes calorifiques dans le spectre du Soleil, par réfraction et par diffraction sur un réseau.

Le dessin du spectre qu'il a publié tout récemment contient beaucoup moins de raies que celui qui accompagne le présent Mémoire, et ne paraît pas s'étendre beaucoup

---

(¹) *American Journ. of Science and Arts*, t. XXI, p. 171 (1881), et *Phil. Magaz.*, 1881.

(²) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 434; 1882.

(³) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 482, et *American Journ. of Science and Arts*, t. XXV, mars 1883.

plus loin dans l'infra-rouge, malgré la grandeur des longueurs d'onde attribuées aux dernières bandes, longueurs d'onde qui n'ont pas été déterminées directement et me paraissent notablement trop grandes. Nous reviendrons du reste, à la fin d'un des Chapitres suivants, sur la comparaison des dessins du spectre publiés par les divers auteurs dont il a été question.

En comparant les divers résultats obtenus, on reconnaît que les limites de la région infra-rouge accessible jusqu'ici à une observation précise sont à très peu près les mêmes, quelle que soit la méthode employée. La finesse des détails est au contraire très variable, et, parmi les méthodes que nous venons de citer, celle qui est fondée sur l'observation des phénomènes de phosphorescence présente de nombreux avantages; on verra dans le présent travail comment, avec quelques précautions, on peut en faire une méthode d'investigation d'une extrême délicatesse, applicable à l'analyse spectrale de la région infra-rouge jusqu'ici inconnue, des spectres d'émission et d'absorption des diverses substances.

CHAPITRE I.

MÉTHODE D'OBSERVATION DU SPECTRE INFRA-ROUGE.

L'intervention de la chaleur, dans les phénomènes de phosphorescence, donne lieu à des effets très remarquables, pour l'étude desquels je renverrai aux travaux que mon père a publiés sur la *phosphorescence* (¹).

(¹) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. VIII, p. 493 (1839). *Archives du Muséum*, t. I, p. 215 (1839). *Comptes rendus*, t. XIV, p. 901 (1842). *Bibl. univ. de Genève.* (*Arch. des Sc. nat.*), t. XL, p. 341 (1858). *Ann. de Ch. et de Phys.* 3ᵉ série, t. IX, p. 257 (1843), t. XXII, p. 244 (1848), t. LV, p. 5 (1858), t. LV, p. 40 (1859), t. LXII, p. 5 (1861). *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 105, et t. XLVIII, p. 404. E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, t. I.

Parmi les effets si intéressants produits par la chaleur, j'appellerai particulièrement l'attention sur le suivant : lorsqu'on élève la température d'une substance phosphorescente préalablement exposée à la lumière, on active l'émission lumineuse et l'on fait rendre, en un temps plus court avec une intensité plus grande, la même quantité de lumière que la substance émettrait en un temps notablement plus long et avec une intensité moindre si elle était à une température plus basse.

En chauffant dans l'obscurité une substance phosphorescente à longue persistance, préalablement exposée à la lumière, on voit la phosphorescence s'aviver, puis s'éteindre ensuite rapidement. Si l'on porte successivement le corps à des températures croissantes, en le maintenant chaque fois un certain temps à la même température, la phosphorescence devient d'abord plus vive, puis diminue rapidement si la température reste constante, ou si elle s'abaisse, puis s'avive de nouveau à chaque nouvelle augmentation de température, jusqu'à ce que le corps devienne complètement obscur.

Lorsqu'on projette un spectre sur une surface formée d'une matière phosphorescente, l'action des radiations rouges et infra-rouges produit le même effet qu'une élévation de température de la substance ([1]).

On peut préparer de diverses manières une surface phosphorescente : dans ses premières expériences, mon père réduisait les substances en poudre impalpable, et les faisait tomber à l'aide d'un tamis de soie sur une bande de carton préalablement enduite de gomme arabique. La matière, quand elle est sèche, offre une surface suffisamment homogène pour permettre les observations ; mais, ainsi exposées à l'air, certaines substances s'altèrent rapidement. Dans les expériences présentes, j'ai ren-

---

([1]) Mémoires cités plus haut (E. Becquerel), 1839-1842.

fermé la poudre phosphorescente dans de petits tubes de verre, plats, ou dans des cuves plates à surfaces planes; la surface présente alors une homogénéité très grande, et les substances peuvent se conserver à l'abri de toute altération.

Lorsqu'on se place dans l'obscurité et que l'on projette le spectre solaire sur une substance phosphorescente, préalablement chauffée à l'obscurité et rendue obscure, on observe immédiatement que la région violette et ultra-violette devient vivement phosphorescente et fait apparaître les raies du spectre solaire. Il se présente même deux genres d'effets découverts par mon père en 1842 : 1° une phosphorescence très vive, de courte durée, qui ne persiste pas après l'action du spectre, identique à celle que M. Stokes ([1]) a observée en 1852 sur le sulfate de quinine et d'autres substances et qu'il a appelée *fluorescence*; 2° une phosphorescence qui persiste plus ou moins longtemps après l'action du spectre, et qui se manifeste en des régions et avec des apparences variables, décrites dans les Mémoires auxquels nous avons renvoyé plus haut.

Mais lorsque, au lieu de faire l'expérience avec une substance rendue inactive, on expose celle-ci à la lumière avant de projeter le spectre solaire, les effets obtenus sont les suivants : si on ne laisse le spectre impressionner la substance que pendant un temps très court, on voit, après avoir interrompu cette action, que toute la surface où se projetait ce spectre est plus lumineuse que le fond. Dans la partie violette et ultra-violette, ce phénomène est dû à une excitation propre des radiations incidentes; mais, dans la région rouge et infra-rouge, l'effet est différent : il est identique à celui que produit une élévation de température; la phosphorescence est d'abord rendue plus vive, puis, si on laisse l'action du spectre se prolonger un certain temps,

([1]) STOKES, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV.

dans cette région rouge et bien au delà du rouge la phosphorescence est détruite. L'image de cette partie du spectre apparaît alors sous forme d'une bande obscure, qui se détache sur le fond lumineux de la substance phosphorescente, et, sur cette image, on peut parfois distinguer en clair la trace des raies du spectre.

Les radiations rouges et infra-rouges agissent donc à la manière de la chaleur et font rendre aux corps phosphorescents, pendant un espace de temps de courte durée, toute la somme de lumière qu'ils auraient émise plus lentement et avec une intensité moindre, s'ils avaient été maintenus à l'abri de ces radiations.

On peut rendre le phénomène beaucoup plus brillant, en chauffant le corps phosphorescent après qu'il a subi l'action du spectre. Toute la surface devient vivement lumineuse, excepté aux points où la phosphorescence a été éteinte, et l'image du spectre extincteur apparaît alors très nettement en noir avec des raies brillantes. C'est par ce procédé que mon père (1) a dessiné en 1866 la position d'un certain nombre de bandes du spectre solaire.

Le phénomène que nous avons décrit plus haut est le phénomène complet, mais la plupart du temps l'action des radiations calorifiques est si rapide que l'on observe seulement la seconde partie du phénomène, l'extinction de la phosphorescence.

Lorsque les substances impressionnées ont un pouvoir d'émission lumineuse de très longue durée, l'action du spectre manifeste très facilement la première phase du phénomène, l'augmentation temporaire de la phosphorescence, dans la région rouge et infra-rouge.

Suivant la rapidité de l'extinction, on peut, en supprimant à un instant donné l'action du spectre extincteur, avoir soit une image brillante de celui-ci, soit une image

---

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXIII, p. 143; 1866.

obscure; l'image brillante persiste alors plus ou moins longtemps suivant les substances, puis, par le fait de l'extinction, se transforme en une image obscure que l'on distingue aussi longtemps que le reste de la substance émet, par phosphorescence, une lueur suffisamment intense.

Ce procédé permet, comme on va le voir, de distinguer dans le spectre des raies très fines, surtout dans les premiers instants de l'extinction; mais les images ainsi obtenues sont fugitives, avec la plupart des substances, et il est parfois difficile de fixer par un trait au crayon, ou par une lecture sur une échelle divisée, la position de tous les points que l'on voudrait observer simultanément. En 1873, mon père a disposé l'expérience de manière à présenter d'une manière continue l'image négative du spectre. Sous cette forme, l'expérience devient une méthode d'investigation très précise, permettant d'étudier la région infra-rouge avec presque autant de précision que la région lumineuse ([1]).

La méthode consiste à provoquer la phosphorescence de la substance impressionnable, pendant qu'elle est soumise à l'influence d'extinction du spectre. S'il arrive que l'extinction est plus rapide que l'excitation phosphorogénique, les régions frappées par les radiations du spectre infra-rouge resteront noires, alors que les portions non impressionnées par celui-ci deviendront vivement lumineuses.

Pour que l'expérience réussisse, il est nécessaire que l'effet d'extinction prédomine sur l'effet excitateur. Or c'est généralement le contraire qui se présente, et l'effet d'excitation phosphorogénique, pour la plupart des substances, est bien plus intense et plus rapide que le phéno-

---

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 302; t. LXXXIII, p. 249, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. X; 1876. *Journal de Phys.*, 1876.

mène d'extinction. Parmi les corps que mon père a étudiés, il en est un qui remplit les conditions nécessaires à la production du phénomène décrit plus haut : c'est la blende hexagonale phosphorescente. Pour ce corps, l'extinction par les rayons calorifiques prédomine de beaucoup sur l'excitation par les radiations violettes et ultra-violettes, et l'expérience décrite plus haut se réalise avec un grand éclat.

La blende hexagonale réduite en poudre fine avait été fixée d'une manière très homogène sur une bande de carton, au moyen de gomme arabique, comme il a été dit plus haut, et présentait une surface phosphorescente verte, s'éteignant très vite.

L'expérience était disposée de la manière suivante : les rayons solaires réfléchis par le miroir d'un héliostat traversaient deux fentes parallèles, l'une fine, l'autre large de $0^{mm},010$ à $0^{mm},015$. Les rayons qui traversaient la première fente, très fine, étaient reçus sur un prisme de 60°, plein de sulfure de carbone, puis sur une lentille, qui donnait sur l'écran de blende hexagonale une image du spectre solaire présentant avec une grande netteté les raies de Fraunhofer. Les rayons ayant traversé la fente large tombaient sur un autre prisme en flint blanc, et sans traverser aucune lentille allaient former sur le même écran un spectre diffus. On superposait ainsi la région infrarouge du premier spectre et la région violette du second, qui rendait l'écran vivement lumineux, et l'on voyait apparaître en noir l'image très nette du prolongement du spectre solaire. On promenait le spectre excitateur de façon à obtenir le maximum d'intensité et de netteté aux points que l'on voulait étudier.

Le phénomène a encore plus d'éclat si l'on affaiblit la lumière diffuse du spectre excitateur, en lui faisant préalablement traverser un verre bleu.

Le spectre solaire infra-rouge, ainsi projeté, se présente

sous forme d'une bande noire sillonnée de raies claires, qui correspondent à la présence de raies obscures analogues à celles de Fraunhofer, dont on peut relever la position au crayon avec une grande précision; à l'extrémité de la portion observable du spectre, en avant d'une forte bande dont nous parlerons ci-après, l'expérience montre un large espace où l'extinction est beaucoup plus active que dans les régions voisines. Cette région noire apparaît également lorsque la lumière provient d'autres sources que la lumière solaire, et l'on verra plus loin qu'elle est propre à la blende hexagonale.

L'expérience réussit de même si, au lieu de projeter la région violette d'un second spectre, on illumine uniformément la surface phosphorescente avec de la lumière violette et ultra-violette, en éliminant les radiations rouges et infra-rouges, mais sous cette forme l'expérience est plus difficile à régler.

Avec les dispositions expérimentales dont nous venons de parler, on doit signaler la présence du verre des appareils, qui absorbe les radiations les moins réfrangibles. Cependant, dans les limites où l'extinction de la phosphorescence se manifeste, l'influence de l'absorption par le verre n'a paru présenter aucun inconvénient, et des prismes et lentilles en spath-fluor ou en sel gemme n'ont pas changé les effets observés, ni permis d'explorer le spectre plus loin que les prismes et lentilles en verre.

Dans ces conditions, il a paru préférable de profiter de la perfection du travail de cette dernière substance, sans avoir recours à l'emploi du sel gemme pour les observations présentes. On peut encore employer des miroirs et un réseau sur métal; j'ai fait usage de cette disposition, mais la superposition des spectres oblige toujours à mettre sur le trajet des radiations étudiées des écrans absorbants divers.

CHAPITRE II

RAIES ET BANDES PRINCIPALES DE LA RÉGION INFRA-ROUGE DU SPECTRE SOLAIRE. — DÉTERMINATION DE LEUR LONGUEUR D'ONDE.

En répétant les expériences de mon père avec les très belles substances phosphorescentes qu'il a préparées, j'ai été conduit à reprendre l'étude de la région infra-rouge du spectre solaire et à indiquer la présence d'un certain nombre de lignes fines et de bandes, entre les bandes principales déterminées par la même méthode en 1876, avec la blende hexagonale.

On a vu un peu plus haut que, si l'on projetait un spectre sur une substance phosphorescente, le premier effet des radiations rouges et infra-rouges était d'aviver la phosphorescence et de donner une image positive de cette région du spectre; au bout d'un temps variable pour les diverses substances, cette image se transforme en une image négative.

J'ai eu l'occasion d'observer que l'image positive, visible dans les premiers instants, permet de distinguer des raies très fines, qui apparaissent obscures sur la bande phosphorescente; en prenant les précautions qui vont être indiquées, on peut donner à ce procédé d'investigation une délicatesse extrême.

L'une des conditions importantes est d'avoir une surface phosphorescente bien homogène. Pour l'obtenir, les substances réduites en poudre impalpable étaient très régulièrement tassées soit dans des tubes en verre plats, scellés à la lampe, soit dans une petite cuve en verre dont les faces étaient planes. Les surfaces phosphorescentes ainsi préparées offrent l'homogénéité d'une feuille de papier glacé et permettent des observations très délicates.

La disposition expérimentale était la suivante :

Les rayons solaires, réfléchis sur le miroir argenté d'un héliostat, étaient concentrés au moyen d'une lentille de $0^m,33$ de foyer, sur une fente verticale placée elle-même au foyer d'une lentille de $0^m,25$ de distance focale. Les rayons, rendus parallèles par cette lentille, traversaient un prisme de 60° plein de sulfure de carbone, dans la position du minimum de déviation pour les radiations voisines de la raie A du spectre solaire, puis étaient reçus sur une lentille de 1^m de distance focale, et venaient former sur la surface phosphorescente une image réelle du spectre, présentant très nettement les raies.

Dans quelques séries d'expériences, pour obtenir une dispersion plus grande, la lentille de 1^m a été remplacée par une lentille de $2^m,50$ de distance focale.

Afin de rendre les phénomènes plus nets, on interposait le plus souvent un verre rouge assez mince, qui laissait passer sans les affaiblir sensiblement les radiations infra-rouges, et, dans cette région du spectre, ne présentait aucune bande d'absorption.

Une bande de papier était tendue sur la surface phosphorescente au-dessous de l'image du spectre, et l'on relevait sur cette bande, au crayon, la position des raies observées. Les raies de la région lumineuse servaient de points de repère.

Afin d'éviter les erreurs de graphique dues à l'interposition d'une lame de verre plus ou moins épaisse entre la substance phosphorescente et la bande de papier, on avait fait construire la petite cuve mentionnée plus haut, présentant une face en glace très mince, travaillée avec le plus grand soin, et qui a permis de faire des relevés très exacts dont la trace était conservée.

Un autre perfectionnement a été de tracer sur la face interne de cette glace mince une division millimétrique,

venant s'appliquer sur la surface phosphorescente elle-même et qui, apparaissant en noir sur la substance lumineuse, permettait à l'observateur de relever la position des raies tout en restant dans l'obscurité.

Le spectre, étant l'image d'une fente fixe, reste fixe quand même les rayons réfléchis par l'héliostat ne conserveraient pas rigoureusement la même direction, condition qu'il est difficile de réaliser d'une manière absolue. Un léger déplacement de l'image solaire sur la fente se traduit seulement par des variations d'éclat du spectre, mais les relevés sont à l'abri des erreurs qui pourraient résulter d'un déplacement de l'image pendant une observation.

Les résultats obtenus avec les images positives du spectre, comme il vient d'être dit, ont été contrôlés par l'observation des images négatives, principalement avec la blende hexagonale, en disposant l'expérience comme l'avait fait mon père, de manière à rendre le phénomène continu. On projetait sur la région infra-rouge du spectre étudié les rayons violets et ultra-violets d'un second spectre donné par un large faisceau que l'on obtenait en déviant avec un miroir une portion des rayons réfléchis par l'héliostat.

J'ai du reste fait usage du même écran de blende hexagonale qui a servi aux expériences rapportées dans le Chapitre précédent, et, en prenant les précautions indiquées ci-dessus, j'ai retrouvé toutes les lignes fines que l'on voit avec les autres substances. La blende hexagonale permet même d'aller plus loin que les autres substances étudiées, et les deux bandes les moins réfrangibles, dessinées dans la Planche dont il sera question ci-après, ont été vues seulement avec la blende hexagonale.

Les substances phosphorescentes qui ont été le plus particulièrement étudiées dans ce travail sont les suivantes :

Blende hexagonale phosphorescente.	Verte.
Sulfure de baryum lumineux......	Jaune orangé.
» » »	Vert.
Sulfure de strontium lumineux....	Jaune.
» » »	Vert.
Sulfure de calcium lumineux......	Jaune.
» » »	Vert.
Sulfure de calcium (*c*) lumineux...	Vert bleuâtre.
Sulfure de calcium (*a*)...........	Bleu verdâtre } très
Sulfure de calcium (*b*)...........	Bleu foncé } lumineux.

Ces corps sont tous, du reste, de très belles substances phosphorescentes.

En étudiant sur celles-ci l'action du spectre, j'ai été conduit à observer qu'elles présentent dans l'infra-rouge des maxima et des minima d'extinction particuliers à chacune d'elles. Ce phénomène très curieux sera étudié séparément dans un des Chapitres suivants; il vient se superposer au phénomène des raies du spectre, mais il est très facile de le distinguer, et la concordance absolue que présentent les divers dessins relevés sur des substances phosphorescentes différentes montre nettement que les raies observées appartiennent au spectre solaire.

Parmi ces raies nous comprenons les bandes et raies dues à l'absorption des rayons solaires par l'atmosphère et notamment par la vapeur d'eau ou l'eau à l'état liquide, comme on le verra plus loin.

Nous avons fait un très grand nombre de relevés graphiques, qui, ramenés à la même échelle, ont présenté la concordance la plus complète.

Les dessins exécutés le même jour, pour la même position de l'appareil, offrent la plupart du temps une identité absolue, mais les relevés qui correspondent à des séries différentes ne présentent plus cette identité pour des causes diverses, notamment par suite de la position plus ou

moins oblique de l'écran phosphorescent par rapport aux rayons incidents, par suite des petites variations de la distance de l'image du spectre à la dernière lentille pour de petites différences dans le réglage, et enfin par suite des petites variations de position du prisme de part et d'autre de la position du minimum de déviation.

Les raies de Fraunhofer, tracées sur tous les dessins, et les bandes caractéristiques principales de l'infra-rouge servaient de repère, et permettaient de ramener tous les dessins à la même échelle, soit par une série d'interpolations proportionnelles, soit par un tracé géométrique, lorsque les figures étaient homographiques, soit enfin en construisant sur chaque dessin, comme il sera dit plus loin, la courbe des longueurs d'onde au moyen des raies principales de repère, et en se servant de celle-ci pour reporter les raies fines sur l'image définitive résumant toutes les observations. Comme il a été dit plus haut, les relevés ainsi ramenés à la même échelle présentaient une concordance complète.

La *Pl. I* (*fig.* 1) représente l'image de la région infra-rouge du spectre solaire avec les raies qui ont toutes été vues sur les substances phosphorescentes. Afin de faciliter les comparaisons, on a figuré également la position des raies A, *a*, B et C de la région rouge visible.

L'image du spectre est variable avec la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon et la pureté plus ou moins grande de l'atmosphère, mais cette variabilité porte principalement sur les variations d'éclat et de largeur des trois grosses bandes caractéristiques représentées dans la figure et pour lesquelles j'adopterai les dénominations A′, A″ et A‴, données par mon père. Ces bandes s'élargissent beaucoup lorsque le Soleil est très près de l'horizon.

Les lettres Y et Z désignent deux raies qui ont été vues, dessinées et ainsi désignées par Brewster et Gladstone en 1860, dans le travail dont j'ai parlé.

Avec la vue, ces savants ont relevé entre A et Y la position d'un grand nombre de raies, dont les principales coïncident avec celles que nous a montrées la phosphorescence, mais les plus fines échappent encore à notre procédé d'observation. Toutes les raies fines et bandes vues par MM. Brewster et Gladstone ne sont pas représentées dans la *fig.* 1, puisqu'elles n'ont pas toutes été vues par phosphorescence. Mais, au moyen des déterminations dont il va être parlé, nous avons pu, sur la figure donnée par MM. Brewster et Gladstone, relever la longueur d'onde des raies dessinées par ces savants, et nous avons reporté ces raies à leur place sur la *fig.* 2 (*Pl. I*), qui représente le spectre normal infra-rouge du Soleil au travers de l'atmosphère terrestre. Le groupe A est représenté par une ligne et une bande. On sait que MM. Brewster et Gladstone ont montré que cette bande changeait d'aspect avec la hauteur du Soleil sur l'horizon et se décomposait en onze raies fines, lorsque le Soleil était à une très grande hauteur. Ces raies fines ont également été photographiées par M. Abney; elles étaient obtenues avec un réseau.

Enfin nous ajouterons que la raie appelée Y par MM. Brewster et Gladstone est très facilement visible avec un spectroscope ordinaire, en concentrant sur la fente les rayons solaires et en plaçant devant l'œil un verre rouge foncé, ou bleu cobalt, ou un écran d'une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone. En réglant la concentration de ce liquide de manière à arrêter les rayons lumineux jusqu'au delà de B, on distingue très nettement d'autres raies moins réfrangibles que Y jusque vers la longueur d'onde $0^{mm},000875$.

DÉTERMINATION DES LONGUEURS D'ONDE.

Nous nous sommes proposé de déterminer aussi exactement qu'il nous a été possible les longueurs d'onde des

raies que nous venons de signaler, en projetant sur les substances phosphorescentes les spectres fournis par des réseaux.

Je dois à l'obligeance de M. Mascart d'avoir pu me servir de trois beaux réseaux : un réseau sur métal de M. Rutherfurd, et deux réseaux sur verre au $\frac{1}{500}$ de millimètre, construits par M. Brunner. L'un de ceux-ci est une pièce très remarquable, sans aucune imperfection. C'est avec ce dernier réseau qu'ont été effectuées la plupart des mesures. Les nombres sont du reste en parfaite concordance avec ceux qui ont été obtenus avec le réseau de M. Rutherfurd.

Les spectres des réseaux, en raison de la grande dispersion de la région infra-rouge, sont très favorables à l'étude du spectre dans le voisinage de la raie A, mais l'observation ne peut s'étendre bien loin dans l'infra-rouge. La région que l'on se propose d'étudier pour le premier spectre est entièrement recouverte par la portion ultraviolette et lumineuse du second, et cet effet est surtout sensible sur un écran phosphorescent où l'action phosphorogénique du second spectre se superpose complètement à l'effet de la région rouge du premier.

Il est donc indispensable d'éliminer du faisceau de lumière incidente les rayons violets et ultra-violets, et même la plus grande partie des rayons lumineux du spectre. Nous avons fait usage d'un verre rouge coloré au protoxyde de cuivre, qui laisse seulement passer la région rouge et infra-rouge du spectre.

Les observations de la région invisible sont limitées aux rayons dont la longueur d'onde est double des plus réfrangibles des rayons qui sont transmis au travers de l'écran coloré, car au delà apparaît l'image active du second spectre.

En employant un verre qui laisse passer les rayons correspondant à la raie C, dont la longueur d'onde est 656,2.

on serait limité à la longueur d'onde 1312; si l'écran est plus foncé et arrête la lumière jusqu'en B, on pourrait étudier jusqu'à la longueur d'onde 1373. Les observations avec le prisme vont plus loin, mais avec les réseaux il n'a pas été possible d'atteindre même la limite assignée par la région active du second spectre, car la dispersion très grande de cette région diminue considérablement l'intensité des effets produits. Pratiquement nous n'avons pu observer directement et mesurer la longueur d'onde des raies au delà de la raie 1042.

L'inconvénient qui résulte de la superposition du second spectre lumineux avec le premier spectre infra-rouge est largement compensé par l'emploi que l'on peut faire de cette superposition pour déterminer les longueurs d'onde avec une grande précision.

Après avoir relevé la position des raies infra-rouges qui apparaissent sur la substance phosphorescente, on supprime le verre rouge, le second spectre lumineux apparaît et l'on relève sur le même dessin la position des raies principales de Fraunhofer. En ces points la déviation correspond à une longueur d'onde double de celle des raies de Fraunhofer, et que l'on connaît avec beaucoup d'exactitude. Par une interpolation graphique, on en déduit la longueur d'onde de toutes les raies infra-rouges, en profitant, comme vérification, des coïncidences qui peuvent se produire.

Ces observations exigent que l'on puisse mettre en même temps au point les raies des deux spectres, ce qui a lieu lorsque les rayons incidents ne sont pas trop obliques sur le réseau.

La mise au point simultanée des raies des deux spectres était atteinte avec une grande perfection en faisant usage du beau réseau sur verre de M. Brunner. On plaçait ce réseau dans la position du minimum de déviation. La

disposition optique était à peu près la même que pour le prisme, seulement, afin d'avoir plus d'intensité, les lentilles n'étaient plus les mêmes. La lentille collimatrice avait un foyer notablement plus court, afin que la totalité de la lumière concentrée sur la fente fût reçue sur le réseau, et la lentille de 1^m de foyer était remplacée par une lentille achromatique de $0^m,252$ de foyer.

Avec le réseau par réflexion de Rutherfurd, il n'a pas été possible de mettre simultanément au point les deux spectres, et les mesures ont été déduites de la distance de chaque raie à des repères fixes, notamment aux raies du spectre solaire. Les résultats sont du reste les mêmes que ceux qui ont été obtenus directement par comparaison.

En 1873 et 1876, pour déterminer les longueurs d'onde des bandes qu'il avait signalées, mon père fit usage d'une méthode analogue à celle de M. Fizeau ([1]), et qui permet de déterminer la longueur d'onde jusqu'à la limite où les phénomènes de phosphorescence sont sensibles. Cette méthode consistait à faire réfléchir les rayons incidents sur deux surfaces très voisines séparées par une mince couche d'air, avant leur réfraction au travers du prisme.

Le spectre obtenu présente alors un certain nombre de bandes obscures, correspondant aux radiations pour lesquelles la différence de marche introduite par les deux réflexions est un multiple impair de la moitié de leur longueur d'onde. Ces bandes se continuent dans l'infra-rouge, et il suffit de connaître la longueur d'onde de deux quelconques d'entre elles, pour en déduire celle de toutes les autres. On a ainsi la longueur d'onde de régions bien

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 302, et t. LXXXIII, p. 249.

définies dans l'infra-rouge, et l'on peut déterminer par interpolation la longueur d'onde des raies intermédiaires.

Par ce procédé, mon père a construit une courbe donnant les longueurs d'onde dans le spectre jusqu'à $0^{mm},001300$. Cette courbe, jusqu'à $0^{mm},001040$, coïncide complètement avec les déterminations directes qui résultent des mesures présentes faites avec les réseaux; il est donc permis de penser que la coïncidence se poursuivrait au delà, et nous avons adopté dans les déterminations qui suivent le nombre $0^{mm},001220$, donné par mon père pour le bord le plus réfrangible d'une des larges bandes de cette région. Entre $0^{mm},001040$ et $0^{mm},001220$, les longueurs d'onde ont été déterminées graphiquement sur la courbe dont nous venons de parler. Cette courbe a été construite en prenant pour abscisses les distances des raies relevées sur l'écran phosphorescent, et pour ordonnées les longueurs d'onde. Jusqu'à $0^{mm},001040$, les points qui la déterminent sont très rapprochés, puis elle a été continuée avec soin, de façon à passer par le point dont l'ordonnée est $0^{mm},001220$.

Si l'on prolonge avec grand soin la courbe un peu au delà de ce point, on obtient des indications qui, sans offrir la même garantie d'exactitude, ont cependant une certaine précision. A cette portion de la courbe correspondent les deux dernières bandes, les moins réfrangibles que nous ayons pu voir; la première est comprise entre $0^{mm},001304$ et $0^{mm},001326$, la seconde s'étend de $0^{mm},001440$ à $0^{mm},001500$. Ces bandes ont été vues également par M. Fizeau, par mon père et par d'autres physiciens, notamment M. Desains et M. Mouton qui a de nouveau déterminé les longueurs d'onde en 1879. Pour montrer la précision des résultats que donne la courbe que nous avons tracée, nous avons résumé dans le Tableau qui suit les nombres donnés par les divers auteurs que nous venons de rappeler pour ces trois dernières bandes.

Fizeau (1847).	Ed. Becquerel (1876).	Mouton (1879).	H. Becquerel (1883).
	0,001220	0,001230	0,001220
	1265		
0,001320	1310		0,001304
			0,001326
1445	»	1480	1440
»	»		1500

La comparaison des nombres de la dernière colonne avec les déterminations directes, notamment celles de M. Fizeau en 1847, et celles de M. Mouton par la même méthode, montrent que les résultats donnés par extrapolation, au delà du dernier nombre vérifié par expérience, ne s'écartent pas notablement de la vérité.

Dans la région comprise entre $0^{mm},000760$ et $0^{mm},001220$ la précision des déterminations est beaucoup plus grande. Nous donnons dans le Tableau ci-après les longueurs d'onde des raies telles qu'elles résultent de l'ensemble de nos mesures.

Les nombres imprimés en caractères plus petits sont relatifs aux raies que nous n'avons pu discerner, et qui ont été vues directement par MM. Brewster et Gladstone.

Nous indiquons également les raies dont la position avait été relevée par mon père en 1876. Plusieurs de ces raies ont été vues par d'autres expérimentateurs, mais les données manquent pour permettre de les identifier avec certitude à celles que nous avons eu l'occasion de tracer.

Longueurs d'onde des principales raies obscures de la région infra-rouge du spectre solaire, exprimées en millionièmes de millimètre.

760,4	A de Frauenhofer.	894	
762		899	
764,5		903,5	(E. Becquerel).
765,5		913	
766,5		917	Faible.
768,5		926,8	
770		936	
771,5		943	Très forte bande.
776		947	
779		950	
782		957	
785,2	(E. Becquerel).	962	
790		967	
794	Z de Brewster et Gladstone.	976	
		980	
799,5		992	
802		997	
805,5		1003	
807,5		1007	(Ed. Becquerel).
811		1022	
814		1030	
		1041	
819	Très forte. Y de Brewster et Gladstone. — Ed. Becquerel.	1052,5	
		1063	
		1070,5	
824		1082	Très forte bande.
831		1091	(Ed. Becquerel).
837		1097,5	
841,5		1131	(Ed. Becquerel).
846		1169	
850		1220	Très forte bande.
852		1250	(Ed. Becquerel).
861		1304	(Fizeau).
875,5	(Ed. Becquerel).	1326	(Ed. Becquerel),
882		1440	Très large bande.
885		1500	(Fizeau).

Le Tableau qui précède a été traduit graphiquement (*Pl. I*, *fig.* 2). Cette figure représente le spectre normal du Soleil, avec les apparences diverses et les largeurs plus ou moins grandes des raies, groupes de raies non résolues, ou bandes observées.

Comme il a été dit plus haut, on a ajouté sur cette figure les raies fines vues par MM. Brewster et Gladstone, qui ont pu étudier le spectre entre A et Y avec autant de perfection que la région visible.

Nous avons rappelé plus haut que M. Abney avait donné deux images photographiques du spectre infra-rouge. La première est une image du spectre par réfraction au travers de prismes de flint : elle est beaucoup moins complète que celle qui est donnée *Pl. I*; les longueurs d'onde des quelques bandes qu'il indique s'accordent jusqu'à la longueur d'onde 980; au delà de cette limite M. Abney attribue aux deux autres bandes qu'il a vues les longueurs d'onde 1240 et 2700, mais ces nombres résultent d'une extrapolation à laquelle l'auteur lui-même n'attache aucune précision, et ces bandes paraissent coïncider assez exactement comme position avec les bandes A″ et A‴.

La photographie du spectre normal donné par un réseau est bien plus intéressante, elle présente des détails d'une finesse remarquable, décomposant en un grand nombre de raies fines, de largeurs différentes, les régions où la méthode que nous avons employée manifeste seulement la présence de bandes continues, mais ces détails sont très irrégulièrement groupés.

Le dessin de M. Abney offre deux larges régions, de 770 à 820 et de 830 à 890, où la photographie a seulement indiqué la trace de quelques raies très fines, alors que dans la première région il existe de nombreuses raies et bandes, vues par MM. Brewster et Gladstone, puis retrouvées à l'aide des substances phosphorescentes, et que dans la seconde nos observations donnent une série de raies et

bandes aussi intenses et aussi nombreuses que dans les régions voisines. Peut-être ces lacunes du dessin de M. Abney sont-elles dues à ce que la substance impressionnable présente en ces régions deux minima photochimiques, ou que les substances forcément interposées sur le trajet des radiations donnent deux larges bandes d'absorption.

Du reste, dans les régions où les raies ont été photographiées, les longueurs d'onde des principales raies s'écartent très peu de celles que nous avons observées.

Il conviendrait, en terminant cette description, de comparer à la figure donnée plus haut les dessins qui représentent les observations de divers expérimentateurs, mais les points de comparaison manquent la plupart du temps.

Dans le dernier travail très intéressant publié par M. P. Desains, sont indiquées une vingtaine de bandes froides s'étendant très loin en avant de A, dont un grand nombre paraissent correspondre à celles que nous venons de signaler.

Il est assez difficile de trouver la correspondance entre les raies dessinées plus haut et les lignes indiquées en 1843 par M. Draper. Le spectre publié par M. Langley comprend seulement quelques bandes entre les longueurs d'onde 760 et 950 environ, puis s'étend bien au delà, et présente notamment quatre grosses bandes froides, qui paraissent correspondre aux quatre grosses bandes que nous avons dessinées plus haut, et qui sont caractéristiques de cette région. Les longueurs d'onde indiquées par M. Langley (1850 pour la dernière bande) me semblent notablement trop grandes, et l'on a vu plus haut comment les résultats obtenus par divers expérimentateurs attribuaient à la longueur d'onde de cette bande une valeur voisine de 1440 à 1480.

CHAPITRE III.

SPECTRES D'ABSORPTION DIVERS.

La disposition expérimentale que nous venons de décrire permet d'observer les radiations infra-rouges comme les radiations visibles. Elle s'applique sans difficulté à la détermination des spectres d'absorption de diverses substances dans cette région encore inexplorée, pour la plupart d'entre elles.

Les sources de lumière ont été soit la lumière solaire, soit la lumière électrique, soit la lumière émise par la chaux incandescente d'un chalumeau oxyhydrique; la lumière électrique est préférable pour ces sortes d'expériences. Les spectres étaient obtenus, soit au travers d'un prisme de 60° plein de sulfure de carbone, soit au travers du très beau réseau cité plus haut; les déterminations ont pu ainsi être contrôlées l'une par l'autre. La lumière était concentrée sur la fente fixe de l'appareil décrit plus haut, et les substances absorbantes étaient placées en avant de cette fente, de sorte qu'il n'était pas nécessaire que les écrans formés par les substances étudiées eussent des faces rigoureusement parallèles. L'image n'était pas déplacée et restait superposable à celle du spectre solaire, permettant ainsi d'avoir des repères fixes pour la position des bandes.

ABSORPTION PAR L'ATMOSPHÈRE. — BANDES TELLURIQUES.

L'absorption des radiations infra-rouges par l'atmosphère est beaucoup plus grande que celle des radiations lumineuses : aussi la région du spectre solaire que nous avons étudiée présente-t-elle des bandes telluriques beaucoup plus fortes que la région visible. Brewster, à qui l'on doit la première observation des bandes telluriques, en avait signalé quatre en avant de A, sans compter la grosse bande qui fait partie du groupe A; d'après les mesures rapportées plus

haut, les longueurs d'onde de ces bandes seraient les suivantes :

De 762 à 764,5
De 785 à 790
De 799,5 à 802
De 810 à 814
De 824 à 831

Ces bandes ont été vues directement par MM. Brewster et Gladstone, et sont faciles à observer en plaçant devant l'œil un verre bleu cobalt foncé ou mieux un écran d'iode dissous dans le sulfure de carbone. Mais, par les phénomènes de phosphorescence qui ne comportent pas la délicatesse d'une observation avec l'œil, il est assez difficile d'apprécier les variations d'intensité de ces bandes.

La plupart des bandes plus ou moins larges qui sillonnent le spectre infra-rouge ont sans doute une origine atmosphérique; quelques-unes d'entre elles présentent des variations d'intensité assez notables et sont bien visibles, quand les bandes atmosphériques de la partie lumineuses sont très fortes. On sait avec quel soin M. Janssen a étudié les raies telluriques de la région visible, et comment il a reconnu que ces bandes se dédoublent en raies fines et proviennent en grande partie de l'absorption par la vapeur d'eau. Dans le présent travail, nous n'avons pas eu pour but spécial l'étude de toutes les raies telluriques, et nous nous proposons de reprendre ces observations avec les derniers perfectionnements que nous avons pu apporter à la méthode décrite plus haut. Cependant, parmi les bandes qui ont été signalées dans le Chapitre précédent, il en est quatre dont l'origine atmosphérique est évidente, et dont trois au moins, si ce n'est les quatre, coïncident avec des bandes d'absorption de l'eau. Ce sont les quatre grosses bandes A' (930), A'' (1082), A''' (1230) et A^{IV} (1470 environ).

Ces bandes sont les plus fortes du spectre solaire infra-

rouge, comparables en intensité à la raie A et aux raies H, lorsque le Soleil est très élevé au-dessus de l'horizon; puis lorsque le Soleil s'abaisse et que l'épaisseur atmosphérique traversée par les radiations est de plus en plus grande, la région qui avoisine A devient plus sombre, comme l'a vu Brewster, et les quatre grosses bandes dont nous venons de parler augmentent considérablement d'intensité. Lorsque le Soleil est très bas, sur l'horizon, la bande A′ est très large, et les trois dernières bandes semblent s'être réunies pour former une large nébulosité qui couvre le spectre jusqu'à la limite de la région observable. Ce sont les bandes A′ et A‴ qui s'élargissent le plus; la bande A″ s'élargit moins; quant à la bande A^{IV}, elle est à la limite de la région que les phénomènes de phosphorescence permettent d'observer, et est très difficile à voir nettement.

SPECTRE D'ABSORPTION DE L'EAU.

L'eau présente dans la région infra-rouge un spectre d'absorption très remarquable, caractérisé par des bandes qui coïncident avec les grosses bandes principales du spectre solaire. Depuis longtemps M. Desains avait observé qu'en interposant, sur le trajet des rayons d'une source calorifique donnant un spectre continu, une couche de quelques millimètres d'eau, on obtenait dans le spectre des maxima et minima calorifiques analogues à ceux du spectre solaire. La méthode d'observation dont nous nous occupons ici permet de constater que ces minima sont des bandes d'absorption qui coïncident avec celles du spectre solaire.

Si l'on interpose sur le trajet des rayons solaires une couche d'eau d'épaisseur progressivement croissante, on observe les résultats suivants :

Pour 1^{mm} d'eau, les bandes 1476 (A^{IV}) et 1315 disparaissent, l'absorption s'arrête à la bande A‴, qui est renforcée, ainsi que les bandes A″ et A′, qui paraissent plus noires.

Pour 2^{mm} d'eau, les bandes A‴ et A′ s'élargissent.

Pour 1^{cm} d'eau, la bande A‴ s'élargit considérablement, et atteint presque la bande A″ qui se dessine en noir et limite l'absorption, puis la bande A′ s'élargit beaucoup en devenant très noire. Pour 2^{cm}, et jusqu'à 10^{cm} d'eau, l'absorption comprend toute la région en avant de A″, qui forme toujours une limite et devient de plus en plus noire en élargissant un peu; la bande A′ s'élargit beaucoup.

Enfin pour une épaisseur de 50^{cm} d'eau, la bande A′ s'est étalée de façon à s'avancer presque jusqu'à 1040, la bande A″ s'élargit un peu du côté le plus réfrangible, et entre ces deux grands espaces inactifs on distingue encore un mince pinceau de radiations actives.

Du côté de A, le spectre paraît s'assombrir, mais ces modifications sont très faibles comparées à celles de la région la moins réfrangible.

Nous avons étudié ce même spectre d'absorption dans le spectre continu de la lumière électrique et de la lumière Drummond. Avec 1^{mm} d'eau, suivant l'intensité de la lumière, on a discerné une trace de la bande A′; l'extrémité du spectre vers A‴ paraît notablement plus noire. Puis, si l'on interpose des épaisseurs d'eau progressivement croissantes, on voit apparaître une trace de la bande A″; l'absorption s'avance progressivement depuis l'infra-rouge extrême vers une limite, où elle semble s'arrêter brusquement, et qui correspond à la bande A″, puis au delà une très forte bande noire apparaît progressivement de plus en plus intense, d'abord très étroite et s'élargissant de plus en plus; cette bande coïncide avec la bande A′. Les trois bandes A′, A″, A‴ du spectre solaire coïncident donc avec les bandes d'absorption de l'eau, à l'état liquide.

Le spectre obtenu avec une épaisseur de 1^{cm} d'eau environ est représenté sur la *Pl. I*.

Il est bien démontré qu'une notable partie des bandes telluriques du spectre solaire sont dues à l'absorption par

la vapeur d'eau. Nous venons d'indiquer ici une coïncidence très nette avec les bandes d'absorption de l'eau ; ce fait est-il une simple coïncidence, ou les bandes plus fines du spectre de la vapeur d'eau sont-elles une sorte de dédoublement des bandes de l'eau à l'état liquide? C'est ce que des expériences ultérieures permettront de décider.

ABSORPTION PAR DIVERSES SUBSTANCES SOLIDES ET LIQUIDES.

Nous avons observé les phénomènes d'absorption produits par un grand nombre de substances ; parmi celles-ci, on peut citer quelques-unes donnant des résultats intéressants.

Un verre coloré en vert a présenté une absorption complète des radiations infra-rouges de A à la raie 1131 environ, et il laisse passer avec une grande intensité les radiations voisines de la bande A''' jusqu'à l'extrémité du spectre observable par la méthode employée.

Une solution saturée de chlorure de nickel dans l'eau, sous 2^{mm} d'épaisseur, absorbe les radiations voisines de A, depuis environ *a* jusqu'à la longueur d'onde 819, puis le spectre présente le spectre d'absorption de l'eau, c'est-à-dire la bande A' et une absorption à peu près totale à partir de la longueur d'onde 1080.

On constate encore qu'une solution très concentrée d'iode dans du sulfure de carbone pris sous $2^{cm},5$ d'épaisseur limite les radiations visibles jusqu'en avant de A, et laisse passer la partie la moins réfrangible de la région infra-rouge.

Une dissolution saturée de nitrate de cuivre dans l'eau sous $0^{m},002$ d'épaisseur absorbe toutes les radiations de cette région du spectre.

Une dissolution de bichromate de potasse dans l'eau donne seulement les bandes de l'eau.

Une dissolution de chlorophylle dans l'alcool ne nous a présenté aucune forte bande analogue à celles de la région lumineuse.

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES MÉTAUX TERREUX.

On sait que la plupart des métaux de cette classe sont caractérisés par des spectres d'absorption à bandes fort remarquables, soit dans la région visible étudiée par de nombreux observateurs, soit dans la région ultra-violette étudiée par M. Soret.

L'observation de ces bandes a conduit dans ces dernières années à la découverte de métaux nouveaux. Parmi les savants qui ont le plus contribué à ces découvertes, il convient de citer MM. Lecoq de Boisbaudran, Lawrence Smith, Marignac, Soret, Clève, Delafontaine, Nilson.

Il y avait donc un grand intérêt à étudier les spectres d'absorption de ces substances dans la région infra-rouge, et à rechercher si de nouvelles raies ne viendraient pas apporter de nouveaux éléments de comparaison à ceux que l'on possède déjà.

M. Desains, il y a plusieurs années, avait observé qu'une solution de didyme donne naissance à des minima particuliers dans le spectre calorifique.

D'un autre côté, il y a quelques années, en répétant les expériences de mon père, j'avais été conduit à projeter sur la blende hexagonale phosphorescente le spectre d'absorption infra-rouge d'une dissolution d'azotate de cérium contenant une grande quantité de didyme, et le spectre obtenu présentait des bandes si belles, si nettes que je résolus de mettre à profit cette méthode d'observation pour l'étude des spectres d'absorption de divers métaux de la même classe.

Les travaux remarquables de M. Lecoq de Boisbaudran [1] et de M. Soret [2] m'engagèrent à poursuivre

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 322 et 1342, et t. LXXXIX, p. 212.

[2] Bibl. univ. de Genève, *Archives des Sciences phys. et nat.*, t. LXIII, 2e période, août 1878, et t. IV, 3e période, septembre 1880, p. 261.

ces recherches, et c'est ainsi que j'ai été conduit à reprendre les procédés d'observation de mon père et à étudier le spectre solaire comme il a été dit plus haut.

L'année dernière, M. Lecoq de Boisbaudran a bien voulu me confier un certain nombre de produits préparés en vue d'un travail qu'il n'a pas encore achevé, et dans lesquels j'ai pu reconnaître des bandes d'absorption très remarquables. Les substances contenues dans les liquides que j'ai eus entre les mains sont, entre autres, l'erbine, les oxydes d'holmium et de samarium, et le didyme.

La *Pl. I* représente les spectres d'absorption des divers liquides, tels qu'ils étaient observés. Pour diverses substances, notamment pour le didyme, on a également étudié les bandes d'absorption avec un réseau, afin de déterminer directement les longueurs d'onde des diverses bandes et de contrôler ainsi les résultats déduits de la comparaison de la position de ces bandes avec la position des raies solaires dans le spectre prismatique. Les bandes du didyme, qui sont très fortes et se voient avec la plus grande netteté, sont très commodes pour la détermination des longueurs d'onde dans cette région.

Sur la Planche ci-jointe, on a également figuré une portion du spectre d'absorption des corps, de A à G, car ces spectres donnent des renseignements indispensables sur la composition chimique de chaque liquide et la nature des métaux qu'ils renferment.

Erbium. — Holmium. — La solution n° 2 renferme, comme le montre le spectre lumineux, des proportions variables d'erbium, d'holmium et de thulium.

En avant de A, j'ai retrouvé la raie que M. Soret a observée et qu'il attribue à l'holmium. La longueur d'onde de cette bande paraît très voisine de 804. En outre, la dissolution n° 2 a présenté un élargissement très grand de la bande solaire 930 (A′), et en avant de cette bande une plus faible dont la longueur d'onde serait 890 ; il est possible

que cette seconde bande, de même que la bande 930, appartienne au dissolvant.

Les observations ont été faites la plupart du temps avec la lumière solaire et la lumière électrique. Les bandes du spectre solaire viennent s'ajouter aux bandes produites par les diverses substances, et servent de repères; mais parfois elles empêchent d'observer d'autres bandes, et il est essentiel de contrôler les résultats obtenus en faisant usage d'une autre source lumineuse, donnant un spectre continu.

On retrouve, du reste, dans tous les spectres les bandes d'absorption de l'eau avec plus ou moins d'intensité.

Didyme. — Samarium. — Le didyme, dans le voisinage de A, présente trois très fortes bandes caractéristiques.

La première, un peu plus réfrangible que A, a été observée par M. Lecoq de Boisbaudran qui l'a décrite comme formée de trois raies réunies par une ombre. M. Lecoq de Boisbaudran a donné pour la plus réfrangible de ces raies la longueur d'onde 730,5.

De l'autre côté de A, M. Soret a observé une forte bande à laquelle il attribue la longueur d'onde 792, et enfin M. Soret a également aperçu la troisième bande moins réfrangible. Cette bande s'aperçoit avec la vue, mais assez difficilement; la seconde bande s'arrête à la région nettement étudiée par MM. Brewster et Gladstone; comme elle affaiblit la lumière dans cette région, on distingue nettement au delà une teinte rouge foncé et presque la totalité de la troisième bande, surtout lorsqu'on emploie la disposition que nous avons décrite plus haut.

Les phénomènes de phosphorescence montrent les trois bandes avec une très grande netteté, comme on peut le voir sur la Planche ci-jointe.

Ces trois bandes paraissent les plus fortes de celles du didyme, à l'exception de la grosse bande voisine de D. On peut voir que dans des dissolutions où les bandes princi-

pales du didyme ont disparu, et où il ne reste plus que des traces de la raie voisine de D, les trois raies du rouge et infra-rouge sont encore nettement accusées.

Les longueurs d'onde de ces trois bandes, d'après nos relevés, seraient environ les suivantes :

Pour les liqueurs	
très étendues.	concentrées.
743	de 730 à 756
796	de 782 à 815
860	de 858 à 875

En outre, au delà, dans l'infra-rouge, on trouve d'autres bandes. Les unes, très faibles, sont dues au dissolvant ; les autres paraissent appartenir à des substances autres que le didyme.

Samarium. — Parmi ces substances, il convient de signaler le samarium, si bien caractérisé par M. Lecoq de Boisbaudran, au moyen de deux bandes bleues au delà de F. La solution dont le spectre est figuré au n° 3 (*Pl. I*) est une de celles qui ont servi à M. Lecoq de Boisbaudran à étudier ces bandes ; elle est très riche en samarium et contient peu de didyme ; dans l'infra-rouge apparaissent deux très fortes bandes très peu réfrangibles, dont les longueurs d'onde moyennes sont environ de 1035 à 1040 et 1145. Ces bandes deviennent très fortes en même temps que les bandes bleues du samarium ; elles n'apparaissent pas avec la solution n° 6 qui contient beaucoup de didyme et très peu de samarium ; on peut donc attribuer ces deux bandes 1040 et 1145 au samarium. On les trouve, dans la plupart des produits que j'ai eus à ma disposition, en même temps que les bandes bleues du samarium.

Nous citerons encore le spectre d'absorption de la solution n° 4 qui, entre les bandes du didyme et du samarium, a présenté deux autres bandes plus faibles, dont les longueurs d'onde sont voisines de 840 et 910 ; mais, faute

d'éléments de comparaison, ces bandes n'ont pu être rattachées à une substance déterminée.

Les autres dissolutions de didyme et de samarium que j'ai étudiées ont conduit à des résultats tout à fait analogues à ceux qui ont été représentés sur la Planche annexée à ce Mémoire.

CHAPITRE IV.

SPECTRES D'ÉMISSION INFRA-ROUGES DES VAPEURS INCANDESCENTES.

La méthode d'observation qui fait l'objet du présent Mémoire nous a permis en outre d'aborder une étude entièrement nouvelle et de la plus haute importance, l'étude des spectres d'émission infra-rouges des vapeurs incandescentes, sur lesquels on n'avait pu jusqu'ici obtenir aucun renseignement.

La disposition expérimentale était à très peu près celle qui a été décrite plus haut, sauf quelques modifications nécessitées par l'intensité des radiations étudiées, plus faible que celle des radiations solaires.

Elle se composait essentiellement d'une fente fine au foyer d'une lentille de $0^m,10$ d'ouverture et de $0^m,33$ environ de distance focale, d'un gros prisme plein de sulfure de carbone de $0^m,10$ de hauteur et d'une lentille qui donnait à $0^m,33$ environ, sur la substance phosphorescente, une image réelle des spectres.

Le prisme était formé d'un prisme à sulfure de carbone d'un angle de 90°, ayant pour faces des prismes en crown de 15°, disposés de façon à redresser un peu les radiations. Ce système présente une dispersion assez grande : il dédouble nettement les deux raies D; il était placé dans la position du minimum de déviation pour les rayons voisins de A.

La substance phosphorescente était régulièrement tassée

dans la cuve plate décrite plus haut, et l'échelle divisée tracée sur la face interne de la glace qui ferme cette cuve permettait de relever avec précision la position des raies observées. Les chiffres de la division étant accidentellement invisibles sur la surface phosphorescente, on avait tracé sur une bande de papier, au bord de cette surface, les chiffres correspondants avec une matière phosphorescente, de manière à lire la graduation dans l'obscurité. Les spectres étaient examinés avec une loupe; la substance était choisie de manière à manifester l'excitation de la phosphorescence qui précède l'extinction et à donner une image positive des spectres. Cette disposition constitue, comme on le voit, une sorte de grand spectroscope avec un oculaire phosphorescent spécial.

J'avais d'abord essayé d'étudier avec cet appareil les spectres donnés par des étincelles d'induction éclatant entre des pointes métalliques de natures diverses, et, afin d'augmenter la quantité de lumière, j'avais supprimé la fente et remplacé celle-ci par l'étincelle.

Dans ces conditions je n'ai pu distinguer que des effets très diffus, manifestant avec la plupart des métaux la présence des radiations actives dans l'infra-rouge. En outre, la substance phosphorescente employée était le sulfure de calcium bleu clair (a), très sensible près de A, mais très peu sensible au delà de la longueur d'onde 930 environ. Dans mes premières expériences, l'intensité n'était pas suffisante : j'ai alors eu recours à l'arc voltaïque dans lequel étaient placés soit les métaux, soit les composés métalliques que l'on se proposait de volatiliser, et, en choisissant convenablement la substance phosphorescente, les spectres infra-rouges ont apparu avec beaucoup d'éclat.

L'arc voltaïque était produit entre un creuset de charbon et une pointe de charbon verticale. Le creuset communiquait avec le pôle positif d'une pile de 50 éléments à acide nitrique; la pointe, avec le pôle négatif. Un dispositif qui

permet d'établir ou de rompre à la main le contact entre les charbons est très commode pour ces expériences. Cet appareil était disposé dans une lanterne à projection et, afin d'obtenir la plus grande intensité possible, l'image de l'arc était concentrée sur la fente au moyen du système de lentilles employé pour éclairer les objets dans le microscope solaire ou le microscope photo-électrique.

La condition expérimentale la plus délicate à régler est le choix d'une substance phosphorescente convenable. Il importe que cette substance soit assez sensible pour manifester nettement l'excitation de la phosphorescence qui précède l'extinction, puis qu'elle ne s'éteigne pas trop rapidement, soit sous l'influence des radiations incidentes, soit spontanément. Enfin il convient que cette substance soit sensible dans la limite la plus étendue possible, et ne présente pas de minima d'extinction bien marqués.

Le sulfure de calcium lumineux vert réalise assez bien ces diverses conditions, il manifeste les raies d'émission métalliques avec beaucoup d'éclat, et c'est avec cette substance qu'ont été faites les déterminations qui vont suivre. Comme nous venons de le dire, ce sulfure, qui convient aux expériences relatives aux spectres des vapeurs, convient moins bien pour l'étude du spectre solaire; il s'éteint trop vite, donne trop rapidement l'image négative, et ne permet pas de discerner les raies les plus fines comme les autres sulfures dont nous avons fait usage plus haut. Ce sulfure de calcium vert est du reste assez uniformement sensible aux radiations infra-rouges jusque vers la longueur d'onde 1200 environ, présentant un léger maximum d'action de 950 à 1100.

On pouvait projeter successivement ou simultanément sur la fente de l'appareil, l'image de l'arc voltaïque et les rayons solaires. La position des raies solaires relevée sur l'échelle divisée servait de repère et, en reportant ensuite sur le papier les raies solaires et les raies des spectres

étudiés, dans leurs positions respectives, on relevait la longueur d'onde approchée de ces raies au moyen de la courbe des longueurs d'onde dont nous avons donné plus haut les éléments.

Lorsque le Soleil faisait défaut, j'ai employé comme spectre de comparaison le spectre d'absorption du didyme et du samarium, qui présente des bandes jusque près de l'extrémité de la région observable par phosphorescence; la position et la longueur d'onde de ces bandes ont du reste été déterminées, comme on l'a vu plus haut.

Dans la Planche annexée à ce Mémoire (*Pl. I*), nous donnons, comme exemple, les principales raies d'émission d'un certain nombre de vapeurs métalliques.

Les spectres figurés ne comprennent pas la totalité des raies, mais seulement les principales, les plus intenses, qui caractérisent les substances. Il doit exister dans chaque spectre des raies plus nombreuses et plus fines qui échappent jusqu'ici à l'observation, mais que j'espère pouvoir discerner en perfectionnant encore la méthode.

Enfin il y a d'autres raies qui appartiennent à l'arc voltaïque ou aux composés du carbone et qui sont communes à tous les spectres. Je me propose de faire de ces raies fines, ainsi que des spectres des diverses substances, une étude plus approfondie, et dans le présent Mémoire j'indique seulement les raies caractéristiques de quelques corps, comme exemples, afin de montrer tout le parti que l'on peut tirer de cette méthode d'observation.

Sodium. — Le spectre de la vapeur du sodium a été obtenu en volatilisant dans l'arc voltaïque soit du chlorure de sodium fondu, soit mieux du sodium métallique. Le spectre observé, qui est le même dans les deux cas, est très remarquable; il se compose dans l'infra-rouge de deux très fortes raies dont les longueurs d'onde sont 819 pour l'une et environ 1098 pour l'autre; elles coïncident avec deux raies obscures du spectre solaire. La première

de ces raies est visible à l'œil nu avec un spectroscope ordinaire en prenant les précautions qui ont été indiquées plus haut, et l'on peut ainsi établir directement la coïncidence de cette raie avec une raie du spectre solaire que Brewster avait vue et désignée par la lettre Y.

Il eût été très intéressant de vérifier si cette raie est simple, ou double comme les raies D; mais, dans les conditions où l'on dédouble les raies D, la raie Y, tout en s'élargissant, n'a pu être dédoublée.

Magnésium. — La vapeur du magnésium, obtenue en volatilisant dans l'arc du magnésium métallique, présente dans l'infra-rouge trois très fortes raies dont les longueurs d'onde moyennes sont 875,5, 1030 et 1130 environ. Ces raies coïncident également avec des raies du spectre solaire, mais les procédés d'observation n'ont pas permis de vérifier si ces raies sont triples comme le groupe *b*.

Calcium. — Le chlorure de calcium fondu, volatilisé dans l'arc, a donné dans l'infra-rouge, outre les raies du sodium auquel il était mélangé, une belle raie dont la longueur d'onde moyenne est environ 848 et qui coïncide avec un groupe de raies du spectre solaire.

Potassium. — Le potassium fournit un exemple d'un corps ayant un spectre infra-rouge assez riche en raies très brillantes. En volatilisant du chlorure de potassium exempt de chlorure de sodium, on observe cinq fortes raies dont les longueurs d'onde approchées sont 770, 1003, 1073, 1125 et 1182.

Argent. — Un petit lingot d'argent pur, placé dans l'arc voltaïque, donne deux très belles raies, dont les longueurs d'onde sont 770 et 824. Ces deux raies sont très facilement visibles à l'œil avec un spectroscope ordinaire, comme il a été dit plus haut.

Thallium. — Le thallium métallique volatilisé dans l'arc donne une très forte raie infra-rouge, très voisine de

la seconde bande du sodium, mais plus forte et distincte de celle-ci. Sa longueur d'onde paraît voisine de 1105.

Je ne donne pas dans ce Mémoire le dessin ni la longueur d'onde des raies plus ou moins nombreuses que m'ont présentées d'autres corps, parce que la position de ces raies n'a pas été déterminée avec assez de précision par rapport aux raies du spectre solaire pour pouvoir donner leur longueur d'onde avec une approximation suffisante. Je me bornerai à décrire l'aspect des spectres obtenus.

Le chlorure de *strontium* a donné deux fortes raies, l'une voisine de la raie 770 du potassium, l'autre un peu plus réfrangible que la grosse bande A′ du spectre solaire.

L'*étain* présente plusieurs bandes faibles et une raie très peu réfrangible, entre les bandes A″ et A‴, très voisines de la dernière raie du magnésium.

Le *zinc*, lorsque l'appareil était bien réglé, a donné deux raies assez fines très peu réfrangibles entre A″ et A‴, situées de part et d'autre de la dernière bande du samarium.

Le *plomb* est caractérisé par un spectre très riche; on distingue dans l'infra-rouge six raies fortes, trois entre A et A′, une très voisine de A″ et un peu moins réfrangible, une autre, la plus forte, entre A′ et A″, et enfin une raie très peu réfrangible, voisine de la dernière raie du potassium, entre A″ et A‴. La plus forte de ces raies se présente sous forme d'une bande large, dans laquelle, lorsque l'appareil est bien réglé, on peut distinguer deux raies voisines dont les longueurs d'onde approchées seraient 1005 et 1015.

Le *cadmium* donne une forte raie, peu éloignée de la plus forte raie du plomb.

L'*aluminium* présente une raie un peu moins réfrangible que la précédente.

Le fer ne nous a donné aucun résultat appréciable, probablement en raison de la faible intensité de ses raies, qui

dans cette région, comme dans les autres régions du spectre, doivent être très nombreuses.

Je me propose du reste de reprendre prochainement cette étude avec un spectroscope spécial, construit d'après les principes indiqués plus haut et permettant de mettre exactement au point les diverses régions du spectre, ce qui est très difficile à obtenir avec la disposition que nous avons employée. Cette imperfection de réglage paraît la principale cause qui nous a empêché de voir nettement un grand nombre de raies plus fines dont on obtenait parfois accidentellement l'image. En outre, on sait que, lorsque la source lumineuse est très intense, les raies d'émission des métaux présentent par irradiation une largeur très notable, et, pour faire un pointé précis, il est nécessaire de réduire considérablement la fente. Or, pour que l'effet des radiations infra-rouges se manifeste avec une intensité suffisante sur la substance phosphorescente dont nous faisions usage, il était nécessaire que la fente eût une largeur de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de millimètre, et dans ces conditions la largeur de la bande lumineuse qui indiquait la présence de la raie observée ne permettait pas de faire des pointés aussi précis que nous l'aurions désiré.

Avec certaines substances donnant des radiations très intenses, par exemple avec le sodium, on voyait très nettement la substance phosphorescente s'éteindre sous l'influence des radiations, et à l'image brillante de la raie succéder une image obscure.

Enfin il n'est pas sans intérêt d'ajouter que ce procédé d'observation permet de voir dans l'infra-rouge des phénomènes de très courte durée, comme dans la région visible. Ainsi, lorsque la vapeur métallique était très abondante dans l'arc, on voyait très nettement le phénomène du renversement, et l'image spectrale continue des charbons était sillonnée de raies noires correspondant aux raies des métaux.

Lorsque l'arc était mobile, et que son image se déplaçait par rapport à la fente, on voyait instantanément apparaître et disparaître les spectres chaque fois que l'image de l'arc tombait exactement sur la fente, ce qui montre qu'il suffit d'une impression de très courte durée pour que la phosphorescence s'avive, mais dans ce cas, en raison même du peu de durée du phénomène, l'extinction est très faible.

On a vu plus haut qu'en concentrant les rayons solaires sur la fente d'un spectroscope ordinaire et en arrêtant les rayons lumineux jusqu'au delà de B, avec un écran d'une dissolution convenablement concentrée d'iode dans le sulfure de carbone, on voyait très distinctement les raies du spectre solaire jusque vers 875 environ.

En concentrant de même l'image de l'arc voltaïque, on voit très nettement les raies des métaux dans cette région, et d'autres groupes de raies voisines de A et de *a* qui paraissent appartenir au spectre de l'arc électrique. Je reviendrai prochainement sur cette question.

En résumé, on voit que la méthode fondée sur les phénomènes d'extinction de la phosphorescence dans l'infrarouge ouvre à l'analyse spectrale un champ tout nouveau.

J'espère pouvoir étendre encore les limites de ces observations dans les régions où les thermoscopes révèlent la présence de radiations actives, auxquelles les substances que j'ai employées jusqu'ici ne sont pas sensibles; mais il importe de remarquer combien est vaste le champ que peut explorer la méthode que nous proposons, car, entre les longueurs d'onde 760 et 1400, il comprend un écart de longueurs d'onde plus grand que celui qui existe entre l'extrême rouge du spectre visible et la dernière des radiations ultraviolettes connues.

Les premiers résultats observés et rapportés plus haut permettent de penser que l'étude de cette région nouvelle sera aussi féconde que celle des régions lumineuse et ultraviolette.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE V.

PHÉNOMÈNES DE PHOSPHORESCENCE DIVERS SOUS L'INFLUENCE DES RADIATIONS CALORIFIQUES.

On a vu, dans la première Partie de ce Mémoire, que si l'on projette le spectre solaire sur une substance phosphorescente, préalablement rendue lumineuse par une exposition à la lumière, le premier effet des radiations rouges et infra-rouges était d'activer l'émission de lumière, puis de provoquer ensuite l'extinction de la substance plus rapidement que lorsque celle-ci est à l'abri de ces radiations.

Aux inégalités, dues à la présence des raies ou bandes décrites plus haut, vient s'ajouter un autre effet que nous nous proposons d'étudier dans ce Chapitre. L'extinction de la phosphorescence dans le rouge et l'infra-rouge n'est pas uniforme : elle présente des maxima et des minima variables avec les substances et analogues aux maxima et minima phosphorogéniques que l'on rencontre à l'autre extrémité du spectre. Peut-être même existe-t-il entre les deux ordres de phénomènes une relation dont nous parlerons plus loin.

Déjà, en 1876, mon père avait observé que la très large bande d'extinction que présente la blende hexagonale phosphorescente, et qui est coupée à son extrémité par la grosse bande du spectre dont la longueur d'onde moyenne est environ $0^{mm},001230$, se manifeste également lorsqu'on substitue à la lumière solaire celle qu'émet la chaux incandescente d'un chalumeau oxyhydrique. Nous avons eu occasion de reconnaître que cette large région d'extinction était propre à la blende hexagonale et qu'elle

apparaissait lorsqu'on projette sur la substance les spectres de sources très diverses, tels que le spectre de la lumière Drummond, celui d'une lampe à incandescence ou celui des charbons de l'arc voltaïque, spectres qui sont continus.

Nous avons étudié à ce point de vue les diverses substances énumérées plus haut (p. 25), au moyen de la disposition expérimentale qui a été décrite, en opérant principalement, soit avec la lumière solaire, soit avec la lumière électrique ou la lumière Drummond, et nous avons observé les phénomènes très intéressants dont il va être question dans ce Chapitre.

PHÉNOMÈNES D'EXTINCTION QUE PRÉSENTENT DIVERS SULFURES DE CALCIUM.

Les deux sulfures de calcium, désignés plus haut par (*a*) et (*b*), très lumineux, le premier vert bleuâtre ou bleu clair et le second bleu foncé, ainsi que d'autres échantillons de sulfure de calcium lumineux bleu foncé et vert, ont présenté des phénomènes sur lesquels il convient d'insister.

Ces corps avaient été signalés par mon père comme présentant, dans le bleu, le violet et l'ultra-violet du spectre, des phénomènes phosphorogéniques très curieux; dans l'infra-rouge, ils manifestent les effets que nous allons décrire.

Lorsqu'on projette sur le *sulfure de calcium lumineux bleu clair verdâtre*, désigné plus haut par (*a*), un spectre lumineux, par exemple le spectre solaire, si la substance a été préalablement insolée, on voit la région rouge et infra-rouge devenir beaucoup plus lumineuse que le reste de la substance, et les raies du spectre se dessinent en noir. Dans les premiers instants, on peut distinguer jusqu'à la bande A''' du spectre solaire. Au bout de quelques minutes, la région extrême ne se distingue plus, et il apparaît deux

larges bandes sombres désignées par ω_1 et ω_2 sur la figure ci-jointe (*fig.* 1), qui paraissent très noires par rapport au fond lumineux de l'écran phosphorescent; un examen attentif montre que ces régions ω_1 et ω_2 émettent alors une lueur bleu foncé beaucoup plus sombre que le reste de la substance. Entre ces deux bandes, dans la région désignée par α, la phosphorescence est avivée d'une manière continue, et la substance émet une lumière vert bleuâtre, beaucoup plus vive que le fond de l'écran.

Si à cet instant on fait cesser l'action du spectre, la substance reste lumineuse et offre l'aspect du spectre n° 1 de la (*fig.* 1), la bande α et la région avoisinant A se déta-

Fig. 1.
Spectres d'extinction.

A''' A'' A' Y A a B C

Spectre solaire.

Sulfure de calcium bleu clair (α). 1. ω_2 α ω_1 2.

Blende hexagonale. 3.

chant en clair sur le fond lumineux de la substance et les deux bandes ω_1 et ω_2 beaucoup plus sombres. Les longueurs d'onde de ces bandes, déterminées directement avec un réseau, sont les suivantes :

ω_1............	De 790 à 861
α.............	De 861 à 927
ω_2............	De 927 à 970

Si l'on prend la substance présentant l'aspect du spectre n° 1, les deux bandes ω_1 et ω_2, apparaissant sombres entre la bande α vivement lumineuse et le reste du

spectre du côté du rouge, et que l'on vienne à élever la température, la phosphorescence s'avive d'abord partout, excepté sur les bandes ω_1 et ω_2. La bande α et le reste du spectre deviennent très lumineux ; puis, la température s'élevant progressivement vers 40° ou 50°, la nuance de la phosphorescence s'assombrit, les bandes ω_1 et ω_2, au lieu de rester sombres, deviennent vivement phosphorescentes bleu foncé, et se détachent avec cette couleur sur le fond plus clair, puis le fond lui-même, c'est-à-dire toute la masse de la substance, devient bleu foncé vers 60° à 80°. Les bandes ω_1 et ω_2 ne se distinguent plus alors du reste de la substance.

La région α et la portion du spectre, depuis la longueur d'onde 790 jusqu'à la raie C, ne subissent pas tous ces changements, restent constamment vertes, et se détachent nettement en vert sur le fond devenu bleu foncé; puis cette teinte verte s'affaiblit progressivement et finit par tourner au noir, de sorte que, au bout d'un temps suffisant, l'image du spectre offre l'aspect du spectre n° 2; les bandes ω_1 et ω_2 ne se distinguent plus, le spectre et la région α se détachent en noir.

Cette expérience montre que les régions les plus actives pour provoquer l'extinction de cette substance curieuse, sont la bande α et la partie rouge et infra-rouge comprise entre la bande ω_1 et la raie C de Fraunhofer, puisque, en activant par la chaleur l'émission de lumière, on arrive à éteindre les parties frappées par ces radiations, plus vite que le reste de la substance. Les radiations actives, dont nous parlons, ont donc eu pour effet de faire rendre une somme de lumière bien plus grande que n'a pu le faire l'action momentanée d'une température de 60° à 80°.

Il importe d'observer que cette action calorifique a épuisé, dans la région frappée, la faculté que possédait la substance d'émettre de la lumière, alors qu'elle n'a pas épuisé cette faculté dans le reste de la substance, qui pos-

sède ce que mon père a appelé une *capacité lumineuse* plus grande que celle de tous les corps que j'ai eu l'occasion d'étudier.

Après avoir été chauffé, puis refroidi, le sulfure devient très peu lumineux, et l'on a peine à discerner la trace du spectre n° 2 indiqué plus haut. Si l'on projette alors le spectre exactement à la même place, on ne voit plus rien apparaître dans l'infra-rouge. Mais, si l'on déplace légèrement les radiations incidentes, on voit que les parties non directement éteintes par le premier spectre deviennent vivement phosphorescentes, et se comportent à très peu près comme avant d'avoir été chauffées. La bande claire α apparaît de nouveau entre les deux bandes ω_1 et ω_2. Enfin, en promenant rapidement le spectre infra-rouge sur toute la substance, on excite uniformément l'émission de lumière, même aux points où se trouvaient les bandes ω_1 et ω_2, et l'on fait apparaître de nouveau la première image du spectre conforme au spectre n° 2, puisque, en ces points, toute phosphorescence a été détruite.

On obtient exactement les mêmes effets, en laissant l'action du spectre se prolonger un temps suffisant. Les bandes ω_1 et ω_2 finissent par ne plus se distinguer du fond encore lumineux; la région α et le reste du spectre émettent une teinte verte qui va en s'affaiblissant et finit par s'éteindre de façon à offrir l'aspect du spectre n° 2.

Le phénomène d'extinction a donc lieu aux points qui deviennent d'abord vivement lumineux et, même avec les rayons solaires, il faut prolonger très longtemps l'action du spectre pour faire rendre à cette substance toute la lumière qu'elle est capable d'émettre. Lorsque le spectre est très intense, par exemple en opérant avec les rayons solaires et une lentille à très court foyer donnant un spectre très petit, on peut en quelques minutes faire apparaître successivement l'image claire n° 1 et l'image obscure n° 2.

Il est presque superflu d'ajouter que tous ces effets se reproduisent très nettement en substituant à la lumière solaire des sources lumineuses diverses, notamment la lumière électrique et la lumière Drummond.

Les radiations infra-rouges provoquent donc l'extinction de la phosphorescence de cette substance, avec une intensité très variable pour les diverses régions du spectre. Les radiations qui correspondent à la bande α ont une activité très grande sur la substance, et, au contraire, celles qui correspondent aux bandes ω_1 et ω_2 donnent lieu à un phénomène spécial qu'il est assez difficile d'analyser.

L'expérience indiquée plus haut montre que les régions où étaient apparues ces bandes ont conservé les mêmes propriétés que la masse de la substance; on peut donc dire que tout se passe comme si, sous l'influence des radiations qui font naître les bandes ω_1 et ω_2, la substance était amenée très rapidement à un état d'extinction partielle où elle arriverait spontanément au bout d'un temps plus long, en conservant, comme la substance non impressionnée, la propriété de rendre, soit de la lumière très faible pendant très longtemps, soit de la lumière plus vive pendant un temps plus court, sous l'influence de la chaleur ou de radiations infra-rouges convenables. A partir de cet état, les radiations ω_1 et ω_2 se comportent comme inactives. Il serait possible que ces effets fussent dus à des pouvoirs d'absorption inégaux de la substance pour les diverses radiations infra-rouges, absorption qui serait variable avec l'état d'excitation du corps.

Il importe encore de signaler un autre fait très intéressant : lorsque le sulfure de calcium qui nous occupe est chauffé vers 80° à 100°, il émet par phosphorescence une lueur assez vive, bleu foncé; si l'on vient alors à projeter sur la substance un spectre, on voit la région α apparaître très vive en bleu verdâtre clair, tranchant nettement sur le fond bleu foncé. Si l'on interrompt l'action

du spectre, la région frappée par les radiations, depuis C jusqu'à la bande ω_1, et la bande α se détachent en bleu clair.

Le *sulfure de calcium bleu foncé* donne lieu aux mêmes phénomènes, mais avec une durée moindre, et l'on obtient très rapidement l'extinction complète, c'est-à-dire l'apparence du spectre n° 2 (*fig.* 1), sur le fond très lumineux de cette substance, l'une des plus belles que l'on ait préparées et qui est maintenant répandue partout. Cette substance est même la seule jusqu'ici dont l'industrie se soit emparée.

Dans les premiers instants de l'action du spectre, la région α devient lumineuse bleu clair, les bandes ω_1 et ω_2 apparaissent sombres, puis la région frappée par le spectre, à l'exception des bandes ω_1 et ω_2, tourne rapidement au vert, comme lorsqu'on chauffait le sulfure bleu verdâtre, et enfin la teinte s'assombrit et tourne au noir. En quelques minutes, on passe en revue tous les phénomènes dont la succession dure très longtemps avec l'autre sulfure.

Ces faits confirment l'observation qui avait été faite autrefois par mon père, relativement aux effets produits dans l'ultra-violet : c'est que le sulfure, bleu verdâtre à la température de 80° ou 100°, devient identique au sulfure bleu foncé à la température ordinaire.

Parmi les diverses préparations de sulfure de calcium phosphorescent, faites pour la plupart il y a plus de trente ans par mon père, toutes ne donnent pas lieu aux mêmes phénomènes. Elles paraissent pouvoir se classer en deux groupes, les unes présentant les phénomènes que nous venons de décrire, les autres beaucoup plus uniformément sensibles aux radiations infra-rouges, entre A et A'''. En général, les sulfures de calcium lumineux *bleu* présentent un maximum d'extinction très intense dans la région α entre les longueurs d'onde 861 et 927; cependant une préparation lumineuse *verte* nous a donné le même phéno-

mène. La région α, où l'extinction est maximum, a les mêmes limites avec toutes les substances du groupe que nous considérons, mais il n'en est pas de même de la région que nous avons appelée ω_2. Avec les sulfures bleus (*a*) et (*b*) cités plus haut, l'action semble s'arrêter aux environs de la longueur d'onde 970; avec d'autres préparations elle s'étend plus loin. Nous citerons notamment un sulfure *bleu* dont l'éclat n'est pas très vif, mais qui, dans l'infra-rouge, donne la bande α très lumineuse en bleu clair, en même temps que la bande ω_1 et la région comprise entre α et A''' sont vivement phosphorescentes bleu très foncé. Nous reviendrons, du reste, plus loin sur ces phénomènes.

Les *sulfures de calcium lumineux jaune* et *vert* ne présentent pas en général les effets si curieux dont il vient d'être question; ils accusent parfois des maxima très peu marqués et situés plus ou moins loin dans l'infra-rouge suivant les préparations et sont généralement assez uniformément sensibles aux radiations infra-rouges entre A et A'''.

On a vu tout le parti que l'on avait tiré de ces sulfures *verts* pour l'observation des spectres d'émission infra-rouges des vapeurs métalliques. Il convient encore de citer une préparation de sulfure de calcium faite récemment au laboratoire de mon père, qui par insolation est faiblement lumineuse *bleu foncé*, mais qui dans l'infra-rouge est sensible jusqu'au delà de A''', manifestant un léger maximum d'extinction et par suite d'excitation temporaire entre A'' et A''', et ne présentant nullement les phénomènes que donnent les autres sulfures bleus que nous avons étudiés.

MAXIMA D'EXTINCTION DE DIVERSES SUBSTANCES.

Les maxima et minima d'extinction que nous venons d'observer avec divers sulfures de calcium ne se montrent pas aussi nettement avec toutes les autres substances. Ce-

pendant, la blende hexagonale présente une large bande où l'extinction est beaucoup plus active que pour le reste du spectre et tout à fait analogue à la bande α. Cette bande est à l'extrémité de la région observable par phosphorescence et comprise entre les longueurs d'onde 1300 et 1100. La rapidité de l'extinction de la blende hexagonale n'a pas permis de suivre facilement les diverses phases du phénomène. On peut apercevoir pendant un instant l'excitation qui précède l'extinction, puis l'on observe le résultat final de l'extinction, qui est représenté par le n° 3 de la figure précédemment citée (*fig.* 1), page 55.

Pour les autres sulfures, l'extinction se traduit par une augmentation temporaire assez régulière de l'éclat lumineux, suivi bientôt d'une diminution rapide. L'image claire dure entre une et dix minutes suivant les substances, et si, à un instant quelconque, on interrompt l'action du spectre, l'image de celui-ci devient rapidement noire, puis reparaît claire sous l'action directe du spectre. L'extinction se fait progressivement et régulièrement.

Cependant, pour les diverses régions du spectre infrarouge, l'éclat n'est pas le même et surtout, si le spectre extincteur n'est pas très intense, on observe des régions analogues à la bande α où la phosphorescence est plus vive que pour les régions voisines et ensuite où l'extinction est plus complète.

Voici les limites de ces régions pour diverses substances :

Substances phosphorescentes.		Maxima d'extinction.
Blende hexagonale............	Très net	de 1100 à 1300
Sulfure de calcium jaune.......	Très faib.	de 1050 à 1200
» vert	»	de 950 à 1150 env.
Sulfure de baryum orangé......	Faible	de 950 à 1080 env.
» vert	Id.	Id. Id.
Sulfure de calcium (a) Bleu verdâtre...	Très net	de 861 à 927 (α)
Sulfure de calcium (b) Bleu foncé.....	Id.	de 861 à 927 (α)

Nous avons également étudié, avec ces sulfures, les effets d'excitation phosphorogénique qu'ils présentent dans l'ultra-violet, et nous avons retrouvé des effets entièrement conformes à ceux qui ont été décrits par mon père.

D'une manière générale, à quelques exceptions près, on observe que les sulfures qui présentent le plus grand prolongement dans l'infra-rouge sont aussi ceux qui présentent le plus grand prolongement dans l'ultra-violet, et même il arrive, avec celles des substances étudiées plus haut qui présentent à la fois des bandes d'excitation maxima dans l'ultra-violet et des bandes d'extinction maxima dans l'infra-rouge, que le produit des longueurs d'onde moyennes de ces bandes d'excitation et d'extinction est à peu près constant pour les diverses substances.

Cette coïncidence est peut-être fortuite, et les expériences actuelles ne permettent pas de formuler sans réserve une règle aussi précise, mais la remarque n'en est pas moins très curieuse, et j'indique ce résultat pour montrer de quelle manière les phénomènes d'excitation et d'extinction paraissent liés l'un à l'autre.

COULEURS VARIABLES DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR PHOSPHORESCENCE SOUS L'INFLUENCE DES RADIATIONS DE DIVERSES RÉFRANGIBILITÉS.

Lorsqu'on étudie au travers d'un prisme les lueurs émises par les divers sulfures phosphorescents dont il a été question plus haut, on observe généralement un spectre continu comprenant des radiations moins réfrangibles que les radiations qui ont excité la phosphorescence. Ce spectre présente en général un maximum d'intensité dont la couleur domine dans la teinte de la lueur émise par le corps.

La plupart du temps l'action des radiations infra-rouges qui excitent temporairement la substance lumineuse avant de l'éteindre a pour effet d'aviver la lueur que cette substance émet par phosphorescence lorsque l'influence des

rayons bleus, violets ou ultra-violets a cessé; mais il arrive que certaines substances, sous l'influence des radiations infra-rouges, émettent une lueur différente de celle que donnent les portions de la substance non soumises à cette influence.

Nous avons eu l'occasion d'observer plusieurs exemples de ce curieux phénomène. Ainsi, lorsqu'on projette un spectre sur le sulfure de baryum lumineux vert, on voit le spectre infra-rouge apparaître en jaune verdâtre se détachant nettement sur le fond vert. On a vu plus haut que le sulfure de calcium (a) chauffé vers 100° est bleu foncé, et que dans ces conditions le spectre infra-rouge et la région désignée par α apparaissent en vert bleuâtre, sur le fond bleu foncé. Cette même substance à la température ordinaire donne en même temps des lueurs phosphorescentes de teintes diverses suivant la réfrangibilité des radiations qui l'excitent; on a vu, en effet, que sur les sulfures bleu la région α et une portion du spectre apparaissaient en bleu clair plus ou moins verdâtre, tandis que les régions ω_1 et ω_2 émettaient une lueur bleu foncé, distincte également de la lueur émise par la masse de la substance.

Ces faits très intéressants doivent être rapprochés des faits analogues découverts par mon père à l'autre extrémité du spectre, pour les radiations excitatrices. Certains corps, en effet, présentent dans le spectre plusieurs maxima d'excitation phosphorogénique, et à ces maxima correspondent parfois des lueurs phosphorescentes diverses qui persistent lorsque l'action excitatrice a cessé. Ainsi le sulfure de baryum rouge orangé émet une phosphorescence *rouge orangé* aux points qui ont été frappés par les radiations comprises entre les raies G et H, et les raies O et P [1] du spectre solaire, tandis que l'intervalle de ces

[1] J'ai adopté, pour désigner les raies du spectre ultra-violet, les lettres données par mon père en 1842. Voir *La lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 138-140.

deux régions est vivement phosphorescent en *jaune clair*. Un sulfure de calcium orangé donne une teinte *orangée* sous l'action excitatrice des rayons compris entre F et M, et, dans les régions frappées par les radiations plus réfrangibles que la raie O, la même substance est lumineuse *verte*. Le sulfure de calcium bleu préparé par mon père présente deux maxima d'excitation distincts : le premier, dans le voisinage de G, donne lieu à une phosphorescence *bleu foncé*, presque identique à la couleur du spectre dans cette région; le second maximum, compris entre N et P dans l'ultra-violet, donne lieu à une phosphorescence *bleu clair*. Le sulfure de calcium (*a*) cité plus haut présente ce phénomène lorsqu'il est chauffé et phosphorescent bleu foncé; à la température ordinaire, il offre également deux maxima : dans le voisinage de G la phosphorescence est *bleu foncé*, et devient *bleu verdâtre* près de *h* jusqu'à H, puis elle est verdâtre entre N et P.

Ces diverses lueurs, qui persistent plus ou moins longtemps lorsque l'action excitatrice a cessé, sont généralement différentes de celles qui sont dues au phénomène de phosphorescence instantanée ou fluorescence, et qui ne persistent pas après l'action du spectre.

En résumé, on voit que les diverses substances phosphorescentes, soit sous l'influence excitatrice des rayons violets et ultra-violets, soit sous l'influence des rayons rouges et infra-rouges, peuvent émettre des radiations de réfrangibilités diverses avec des durées inégales, variables avec l'état physique des substances et avec la longueur d'onde des rayons à l'influence desquels elles sont soumises.

PHÉNOMÈNES D'EXTINCTION A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Il était intéressant à divers points de vue d'étudier les phénomènes que nous venons de signaler, en portant les substances à diverses températures.

L'expérience a été faite en disposant les substances dans des tubes plats en verre, placés horizontalement les uns au-dessus des autres dans une étuve à huile. On pouvait porter la température de l'étuve à 300°; celle-ci était placée sur un petit fourneau à gaz et le tout sur un support mobile, que l'on pouvait élever ou abaisser de manière à projeter successivement le spectre sur chacun des tubes. Le spectre était, soit le spectre solaire, soit celui d'un chalumeau oxyhydrique. Les substances pouvaient du reste être excitées, soit par la lumière solaire, soit par celle d'une lampe au magnésium.

On a soumis à l'expérience six des substances mentionnées plus haut (p. 25) : le sulfure de strontium jaune et vert, le sulfure de baryum orangé et les sulfures de calcium, jaune, bleu verdâtre (*a*) et bleu foncé (*b*).

L'influence calorifique pour tous les corps étudiés paraît hâter le phénomène d'extinction et réduire la durée des diverses phases de l'expérience décrite plus haut.

Au-dessus de 100°, les phénomènes d'extinction ne sont guère apparents qu'avec les deux sulfures de calcium bleu (*a*) et (*b*), les phénomènes d'excitation de l'ultraviolet sont eux-mêmes modifiés, comme mon père l'a observé antérieurement. Lorsque la température s'élève, le prolongement du spectre se raccourcit à la fois dans l'ultra-violet et dans l'infra-rouge, et la teinte émise par phosphorescence tend généralement à devenir moins réfrangible. Les phénomènes de phosphorescence instantanée ou de fluorescence paraissent beaucoup moins affectés. Jusqu'à 500°, les deux sulfures de calcium bleu (*a*) et (*b*) présentent les mêmes phénomènes généraux d'extinction qu'à la température ordinaire, mais avec une durée de moins en moins grande; à 200°, le sulfure (*a*) bleu clair, qui émet une lueur uniforme bleu foncé, manifeste la bande α en bleu clair très intense et tournant rapidement

au noir; à 300°, le spectre infra-rouge apparaît presque immédiatement obscur.

Les sulfures (*a*) et (*b*) donnent lieu à des effets semblables, et le sulfure (*a*) bleu clair présente les mêmes phénomènes que le sulfure (*b*) bleu foncé, si ce dernier était à une température plus basse.

Enfin, en terminant la description de ces effets curieux, il n'est pas sans intérêt de citer une expérience que nous avons répétée maintes fois. Lorsqu'une substance phosphorescente est portée à une température déterminée et qu'on vient ensuite à abaisser sa température, la phosphorescence paraît s'éteindre. Si l'on porte de nouveau le corps à la température primitive et surtout si l'on dépasse celle-ci, la phosphorescence s'avive de nouveau. Ainsi l'on avait porté les deux sulfures de calcium (*a*) et (*b*) à 240°, ils étaient vivement lumineux, et le spectre solaire projeté sur eux avait marqué en noir le prolongement infra-rouge et la bande α. On a laissé les substances refroidir à l'obscurité; au bout de quelques instants, elles étaient devenues obscures et on les laissa ainsi jusqu'au lendemain. Vingt-quatre heures plus tard, on chauffa de nouveau l'étuve jusqu'à 240°. Ces corps restèrent obscurs, mais, aussitôt que cette température fut dépassée, les sulfures de calcium reprirent l'éclat qu'ils avaient la veille, et l'on voyait aussi distinctement la trace obscure du spectre et de la bande α que si le spectre solaire venait d'être projeté.

Cette expérience montre bien clairement que par le refroidissement la phosphorescence est en quelque sorte engourdie, paralysée, mais non détruite, et que la substance conserve alors, dans ces conditions, la faculté de devenir lumineuse lorsqu'elle est portée de nouveau à la température initiale.

J'ajouterai que, lorsque les substances phosphorescentes sont maintenues vers — 10° à — 20°, leur capacité lumineuse est considérablement augmentée, et elles

paraissent sensibles dans l'infra-rouge, plus loin que quand elles sont à la température de 15° à 20°; je continue du reste cette étude.

On voit, en résumé, que les radiations rouges et infra-rouges n'ont pas par elles-mêmes la faculté de rendre les substances phosphorescentes, c'est-à-dire, de les faire vibrer assez vite pour émettre de la lumière; mais, lorsque les molécules sont mises en vibration par d'autres radiations, l'influence des rayons rouges et infra-rouges augmente l'amplitude de ces vibrations, active la phosphorescence, épuise bientôt toute l'énergie que la substance avait absorbée et ramène celle-ci à l'état inerte.

CONCLUSIONS.

Dans ce Mémoire, à côté d'observations déjà fort anciennes, se trouvent exposés plusieurs résultats nouveaux :

1° L'observation de l'image positive du spectre infra-rouge dans les premiers instants de son action sur certaines substances phosphorescentes, et l'application de ce phénomène à une méthode d'analyse spectrale pour les radiations infra-rouges;

2° La détermination d'un grand nombre de raies et bandes nouvelles du spectre solaire infra-rouge et la mesure de leur longueur d'onde;

3° L'étude des spectres d'absorption de diverses substances dans la région infra-rouge;

4° L'observation des spectres d'émission infra-rouge, jusqu'ici inconnus des vapeurs incandescentes, et la détermination de la coïncidence de plusieurs raies métalliques avec les raies obscures du spectre solaire dans cette région;

5° L'observation dans la région infra-rouge de maxima

et de minima d'extinction de la phosphorescence correspondant aux maxima et minima d'excitation à l'autre extrémité du spectre; ainsi que l'observation des lueurs diverses émises sous l'influence du phénomène d'excitation temporaire qui précède l'extinction, lueurs qui, pour une même substance, peuvent être variables avec la réfrangibilité des rayons extincteurs, et différentes de celles que produisent les rayons excitateurs violets et ultra-violets.

ÉTUDES NOUVELLES

TENDANT A ÉTABLIR LA VÉRITABLE NATURE DE LA GLAIRINE OU BARÉGINE, AINSI QUE LE MODE DE FORMATION DE CETTE SUBSTANCE DANS LES EAUX THERMALES SULFUREUSES DES PYRÉNÉES;

PAR M. LE PROFESSEUR N. JOLY,
Membre correspondant de l'Institut.

Tous ceux qui ont fréquenté ou simplement visité les stations thermales pyrénéennes savent qu'il existe, dans les eaux sulfureuses de la plupart d'entre elles, une substance mucilagineuse, à laquelle adhèrent ordinairement des filaments confervoïdes, qui l'ont fait comparer à de la filasse ou à du velours flottant au sein du liquide minéralisé.

Connue déjà du temps de Bordeu (1746), qui la comparait à des glaires, cette matière se présente aussi assez fréquemment sous l'aspect d'une gelée animale ou végétale incomplètement dissoute, plus ou moins transparente, presque incolore ou colorée de diverses façons par les matières étrangères qui s'y incorporent ou s'y dissolvent.

Au moment où on la retire des eaux sulfureuses, elle est inodore ou exhale à peine une légère odeur de *charcuterie* (Cazin), quelquefois même de violette (Anglada); mais, abandonnée à elle-même, en vases ouverts ou clos, elle ne tarde pas à exhaler une odeur très fétide, analogue à celle des matières fécales en putréfaction.

La substance qui nous occupe a été étudiée avec soin, d'abord par Longchamp ([1]), qui lui a donné le nom de *barégine* (1823), et un peu plus tard (1827), par Anglada, qui l'a nommée *glairine*, et y a distingué jusqu'à *sept* variétés différentes ([2]), que M. Cazin a réduites à deux, sous les dénominations de *sulfo-mucose* (glairine muqueuse d'Anglada), et de *sulfo-diphtérose* (de διφθέρα, *membrane*, *pellicule*), glairine membraneuse du célèbre chimiste de Montpellier ([3]).

Outre la *glairine* ou *barégine* proprement dite, les eaux thermo-sulfurées pyrénéennes contiennent encore, d'après les chimistes qui les ont analysées, une matière organique et azotée, comme la précédente; mais elle s'y trouve seulement à l'état de dissolution, et elle est invisible à l'œil, même armé du meilleur microscope.

Celle-ci a reçu divers noms (*sulfurose* Lambron ([4]); *sulfurhydrine*, Cazin), dont la terminaison en *ine* ou en *ose* conduit à faire penser, mais à tort, que nous avons affaire à un principe immédiat. Nous en dirons autant à

([1]) Longchamp, *Notice sur les eaux sulfureuses de Barèges, Cauterets et Saint-Sauveur* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 156; 1823).

([2]) Anglada, *Des glaires des eaux minérales sulfureuses et de la matière pseudo-organique que ces eaux renferment*. Mém., t. I, p. 103; 1827.

([3]) E. Cazin, *Recherches et observations sur les matières organiques et inorganiques des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXVIII, p. 175; 1855).

([4]) D.-E. Lambron, *Note historique et médicale sur Bagnères-de-Luchon*, p. 42.

propos des mots *sulfomucose* et *sulfodiphtérose*, créés par M. Cazin pour indiquer les deux variétés de glairine qu'Anglada nomme *glairine muqueuse* et *glairine membraneuse*.

Or ces deux variétés sont, comme toutes celles qu'a observées Anglada, de simples variations d'un type unique et complexe, dans lequel le Dr Amédée Fortan, le premier (1838), a distingué nettement deux parties constituantes essentielles, à savoir :

1° Une partie organique, azotée, amorphe, comme gélatineuse [1];

2° Une partie organisée, confervoïde, exclusivement propre aux eaux sulfureuses et nommées *sulfuraires* par M. Fontan, à raison même de son habitat [2].

Si je ne me trompe, c'est à Turpin (1836) que l'on doit les premières notions un peu précises touchant la constitution intime de la *glairine* complexe.

L'examen microscopique de cette substance (barégine de Longchamp) lui a fait voir :

1° Une gangue muqueuse, élastique, formée d'une grande quantité de particules organiques, transparentes, sans couleur, sans mouvement monadaire, particules provenant sans doute des nombreuses organisations végétales ou animales qui ont précédé;

2° Des filaments d'une ténuité extrême, blancs, transparents, sans cloisons et non rameux (*sulfuraire* de Fontan), annonçant le début d'une végétation confervoïde sans doute bien connue, et sans doute aussi le commencement de ces longs filaments blancs, que M. Longchamp, qui les a vus flottant dans l'eau des bains, compare à de la filasse et qui, plus tard, dans des conditions favorables à cette végétation,

---

(1) *Pyrénéine* du Dr Fontan.

(2) Dr J.-L.-A. Fontan, *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, Paris, 1838.

formeront alors, suivant l'expression de l'auteur, de la *barégine* verte filamenteuse ([1]). »

Dans cette agglomération de particules organiques et de filaments organisés, Turpin a vu encore « des particules inorganiques, et des débris méconnaissables, *dus probablement à des végétaux et à des animaux inférieurs décomposés.* »

Enfin, l'illustre académicien signale encore dans la barégine de Longchamp « un nombre considérable de sporules? globuleuses ou ovoïdes, excessivement petites, enveloppées dans le mucus inorganisé de la gangue qui leur sert en même temps d'habitation et de nourriture, et dont quelques-unes sont dans un état de germination plus ou moins avancée. »

Bien que la glairine soumise par Turpin à l'examen microscopique fût de la glairine conservée depuis assez longtemps dans de l'eau alcoolisée, qui devait en avoir plus ou moins masqué ou altéré la texture, cet habile observateur sut y distinguer les éléments formateurs essentiels, et même, sinon en dévoiler, du moins en entrevoir l'origine réelle, presque toujours méconnue par ceux qui, avant ou après lui, se sont occupés de cette substance énigmatique.

Aussi, afin de dissiper les doutes qui subsistaient encore dans mon esprit, et dans le but d'élucider, s'il était possible, les points encore obscurs de l'histoire de la *glairine*, vers le commencement du mois de septembre 1882, je me rendis à Bagnères-de-Luchon. Là, grâce à l'aimable obligeance de M. le Directeur de l'établissement thermal, j'ai pu recueillir moi-même, sur les parois des réservoirs et des conduits creusés dans la galerie souterraine, de la *glairine* à tous les degrés de formation et de décomposition.

([1]) TURPIN, *Étude comparative de la barégine de M. Longchamp, observée dans les eaux sulfureuses de Barèges, et de la barégine de M. Robiquet, observée à Néris* (*Comptes rendus de l'Institut*, 4 janvier 1836).

Celle des réservoirs ou bassins, où l'eau est à peu près stagnante, ne m'a offert que l'aspect bien connu décrit par Turpin et ses nombreux successeurs. Il n'en a pas été de même de la *glairine* récoltée dans les conduits qui charrient l'eau sulfureuse destinée aux baignoires. Je note ici, comme une particularité essentielle, que, environ trois semaines avant ma visite dans la galerie-étuve ([1]), les canaux dont il s'agit avaient été plus ou moins débarrassés, par le balayage, de la glairine et de la sulfuraire qui précédemment adhéraient à leurs parois. Je me trouvais donc en face de productions organiques et organisées de formation relativement récente.

Or quelle ne fut pas ma surprise lorsque, en examinant, à l'aide d'un bon microscope de Georges Oberhæuser, la *glairine* et la *sulfuraire* en voie de formation et mêlées à des restes de barégine ancienne, je vis grouiller et s'agiter rapidement sous la lentille amplifiante un nombre considérable d'animalcules, que l'extrême agilité de leurs mouvements de locomotion, les contractions et les élongations subites et alternatives de leur corps, et les changements incessants de leurs formes extérieures m'empêchèrent d'abord de reconnaître et de classer.

Une goutte d'eau alcoolisée, ajoutée sur le porte-objet du microscope à l'eau sulfureuse qui les baignait, ralentit leurs mouvements capricieux et me permit d'apercevoir et de dessiner assez nettement leurs contours. Les figures jointes à ce Mémoire (*Pl. II*) donnent une idée de la variété de leurs contorsions protéiformes pendant la vie, et de la *diffluence*, après leur mort, du contenu gélatineux qui s'échappe alors de leurs cadavres.

J'avais évidemment sous les yeux des *Annélides abranches*, appartenant à la famille des *Naïdes*, de vraies *Naïs*, reconnaissables à leur corps allongé, serpentiforme, émi-

---

([1]) Température = 44° C.

nemment contractile, à segments peu marqués, mais garni de deux ou trois soies rigides fixées sur les côtés de chacun des segments.

Cette espèce de *Naïs* est dépourvue d'yeux, comme plusieurs de ses congénères; elle est très probablement douée, comme celles-ci, d'une force de reproduction aussi étonnante que l'est celle des *Hydres* ou *Polypes* d'eau douce (¹).

Si, comme nous avons tout lieu de le penser, cette force prodigieuse de reproduction existe chez nos *Naïs* des eaux sulfureuses, on peut se figurer aisément l'énorme quantité de matière organique déposée au sein de ces eaux par la décomposition des cadavres qui s'y accumulent presque constamment. Joignez-y l'appoint considérable fourni par les *Monadaires, Helminthes, Crustacés, Algues, Conferves* et autres animaux et végétaux dont la présence a été signalée dans les eaux thermales (¹), et vous comprendrez

---

(¹) Bory de Saint-Vincent affirme avoir vu apparaître des milliers de *Naïs* dans certaines eaux marécageuses, qui, vingt-quatre heures auparavant, en renfermaient à peine quelques rares individus.

(¹) M. Léon Soubeiran a trouvé dans les eaux sulfureuses pyrénéennes des CRUSTACÉS du genre CYPRIS, des HELMINTHES (*Anguillula, Oncholaïmus, Phanoglene*), des INFUSOIRES (*Leucophre, Paramécie*, etc.);

Des ALGUES appartenant aux genres *Closterium, Desmidium, Surirella, Trustulia, Navicula, Eunotia, Anabaina, Hygrocrocis, Oscillatoria, Fischeria, Ulothryx, Mougeotia, Monas, Protococcus, Pleurococcus* (Soubeiran, Thèse citée).

M. Vincent, médecin de la Marine, a rencontré dans l'eau du Tambour, à Barèges, l'*Ulva minima* de Vaucher; aux bains de l'Entrée et à la Piscine militaire, l'*Oscillatoria thermalis* d'Agardh, et la *Tremella nostoch*, de Linné.

Les boues de Barzun-Barèges ont fourni à ce médecin distingué une plante confervoïde du genre Hydrodictye [*Hydrodictyon pentagonus* (Vaucher)].

Parmi les animalcules infusoires, M. Vincent a observé le *Paramecium aurelia* d'Ehrenberg, le *Trachelius strictus*, l'*Amphileptus anser* et l'*Acomia vitrea*, du même auteur; enfin, l'*Astasia limpida* et de nombreux *Amibes*. On sait que les boues noires de Dax doivent leur onctuosité particulière et peut-être aussi leur vertu curative à la présence de l'*Oscillatoria Grateloupii* et de la *Tremella thermalis*.

sans peine le rôle important et presque exclusif que ces divers corps organisés (sans parler de la *sulfuraire*) jouent dans la formation de la *glairine* proprement dite, peut-être même dans celle de la glairine dissoute (*sulfurose* du Dr Lambron), que l'on suppose venir des profondeurs du globe.

Quoique l'idée contraire soit assez généralement adoptée, il faut bien se garder de croire que la sulfuraire fasse toujours et nécessairement partie de la glairine. Ces deux substances, quoique le plus souvent associées et confondues en un tout plus ou moins inextricable, sont, en réalité, indépendantes l'une de l'autre. La preuve en est qu'à Olette, par exemple, dans la source de la Grande-Cascade, dont la température dépasse 78°C., on trouve une glairine en grande partie composée de silice en gelée, et de nombreuses Diatomées (*Navicula, Frustulia,* etc.) sans aucune trace de sulfuraire.

Au Vernet, au contraire (Pyrénées-Orientales), la source mère de l'établissement des Commandants (température + 56°) a fourni à M. L. Soubeiran une grande quantité de sulfuraire, et presque aucun vestige de glairine muqueuse ou membraneuse.

Enfin, Turpin nous apprend que la *barégine* observée à Néris par M. Robiquet n'est rien autre chose qu'un amas de *Nostoch thermalis* décomposés.

Outre les très nombreuses Naïdes dont je parlais tout à l'heure, j'ai trouvé dans la glairine de Luchon de petits Crustacés presque microscopiques, appartenant au genre Cyclops, qui se mouvaient avec une rapidité extrême, soit dans l'eau sulfureuse elle-même, soit au sein de la masse de glairine diffluente déjà formée. J'y ai vu non seulement l'animal adulte, dont je reproduis ici la figure, mais encore l'embryon à peine sorti de l'œuf, ainsi que les deux sacs ovigères que la femelle porte sous l'abdomen, et qui s'en détachent avec une grande facilité.

La présence de ce Crustacé dans des eaux sulfureuses dont la température ne dépasse pas 40 à 50°, la persistance de leur vie pendant deux et même trois semaines, dans ces mêmes eaux refroidies par leur séjour dans des flacons à moitié pleins du liquide minéralisé, auraient certainement de quoi nous étonner, si nous ne savions déjà que M. Léon Soubeiran a trouvé des Cypris (*C. fusca*) dans la source de Saint-André, à Olette (*Pyrénées-Orientales*) et même dans la source dite de la Grande-Cascade (température 75 et 78° C.).

Or, la *Cypris fusca* d'Olette est identique, l'auteur de cette découverte l'affirme, avec celle qui vit dans les eaux douces aux environs de Paris. Puisque cet animal supporte une aussi haute température dans les eaux sulfureuses des Pyrénées, on ne doit pas être surpris en voyant nos Cyclops s'accommoder tout à la fois des eaux sulfureuses chaudes ou refroidies, et y laisser ensuite leurs dépouilles, lesquelles contribuent aussi, pour leur part, à la formation de la *glairine*.

La part des *Naïs*, on le conçoit, est bien plus grande encore. Nous avons pu nous en convaincre en observant la *diffluence* de leurs cadavres et en renouvelant cette observation à des intervalles de temps plus ou moins éloignés. Au moment où le contenu de leur corps s'en échappait à travers la peau spontanément déchirée, il formait une masse gélatineuse, composée de grumeaux de même nature, grumeaux qui se résolvent plus tard en granulations plus ou moins fines, tout à fait semblables à celles dont paraît formée la gangue muqueuse de la glairine déjà ancienne.

La ressemblance devient plus complète encore si, comme il arrive le plus souvent, la sulfuraire, en se fixant sur la glairine de nouvelle formation, vient elle-même ajouter à la masse ses débris filamenteux, et donner ainsi naissance à ce feutrage délicat, mais plus ou moins résistant à la trac-

tion, qu'ont observé tous ceux qui se sont occupés de l'étude microscopique de la *glairine*.

Quant à la *silice en gelée*, qui existe en plus ou moins grande quantité dans toutes les eaux thermo-sulfurées pyrénéennes, elle ajoute aussi son contingent à la masse glairineuse : quelquefois même elle la compose presque en entier. Exemple : glairine en gelée de la source de la *Grande-Cascade*, et mieux encore celle de l'Exalada, où M. Léon Soubeiran dit n'avoir rencontré « *aucune trace d'organisation animale ou végétale* » (1).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, des faits que j'ai exposés ailleurs (2) et de ceux, plus récents encore, que j'ai observés cette année à Bagnères-de-Luchon, il est permis, je crois, de tirer les conclusions suivantes :

1° La *glairine concrète* des chimistes (*barégine*, Lonchamp; *glairine*, Anglada), que l'on trouve dans presque toutes les eaux thermo-sulfurées des Pyrénées, est une substance très complexe, dans la composition de laquelle entrent, comme éléments constitutifs essentiels, les détritus d'une foule d'animaux et de végétaux, à la liste déjà longue et bien connue desquels nous venons d'ajouter une espèce (peut-être nouvelle?) d'Annélide sétigère (*Nais sulphurea*) et un Crustacé appartenant au genre *Cyclops*.

2° Des substances organiques très diverses (*cristaux de soufre, fer sulfuré, silice*, etc.) se trouvent en plus ou moins grande quantité mêlées à la *glairine proprement dite* et en augmentent la masse.

---

(1) L. Soubeiran, Thèse citée, p. 40.

(2) *Voir* mon Mémoire intitulé : *Études nouvelles sur les substances organiques ou organisées contenues dans les eaux thermales sulfureuses des Pyrénées*, dans le volume publié par l'Association française pour l'avancement des Sciences, en 1881, p. 600. Congrès d'Alger.

3° La matière organique azotée, qui existe à l'état de dissolution dans les eaux sulfureuses des Pyrénées, nous paraît devoir être attribuée, du moins en grande partie, à la décomposition ultime des matières végétales et animales provenant des êtres organisés qui vivent ou ont vécu dans ces mêmes eaux.

4° La *sulfuraire* est, à l'état vivant, une production bien différente de la *glairine* à l'état muqueux (*sulfo-mucose*, Cazin) ou membraneux (*sulfo-diphtérose* du même auteur), et ne doit pas être confondue avec elle; mais ses détritus, ajoutés à ceux des nombreux organismes inférieurs que nous avons cités, entrent le plus souvent pour une notable proportion dans la constitution de cette matière végéto-animale.

5° La glairine complexe de Luchon provient en grande partie, et presque en totalité, de la décomposition des cadavres des *Nais*, des *Cyclops*, des *Infusoires* et des *Sulfuraires*, que nous avons observés à l'état vivant dans les réservoirs et les conduites des galeries souterraines de cette station thermale.

6° Grâce à des circonstances exceptionnellement favorables, nous avons pu prendre, pour ainsi dire, la nature sur le fait, et assister à la formation de la glairine complexe, en suivant jour par jour et presque heure par heure les progrès de la décomposition des cadavres des animaux que nous avions sous les yeux.

7° L'aspect de cette glairine de nouvelle formation, comparé à celui de la glairine ancienne, a fini, au bout de quelques mois, par offrir avec cette dernière une ressemblance tellement frappante, que l'on peut logiquement conclure à l'identité des deux produits. Les dessins qui accompagnent ce Mémoire éclairciront, nous l'espérons du moins, ce point important de la question qui nous occupe.

Les observations que nous avons eu, cette année même,

l'occasion de faire, ou plutôt de renouveler sur les mouvements indubitables de la sulfuraire de Luchon, donnent un nouveau poids à l'opinion que nous avons émise ailleurs sur la nature de cette production qui, pour nous, est une véritable Oscillaire, et doit être rangée, conséquemment, dans le règne animal.

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche II.

Fig. 1. — *Glairine* de Luchon, de formation peu ancienne, examinée au microscope le 4 septembre 1882. On y voit une gangue muqueuse qui rappelle, par son aspect, la matière pulpeuse qui sort du corps des *Naïs*, après leur mort. Cette gangue est recouverte d'un réseau assez abondant de *sulfuraire* blanche et morte.

Fig. 2. — La même étudiée le 29 novembre 1882. La gangue muqueuse offre des granules plus fins que ceux de la *fig.* 1, et la sulfuraire en filaments intacts y est devenue moins abondante.

Fig. 3. — Fragment de l'une des membranes blanchâtres qui flottaient presque à la surface de l'eau sulfureuse renfermant, au fond du vase, de la *glairine* noirâtre, devenue très fétide (recueillie le 4 septembre). Ces membranes, sans doute produites par la décomposition ultime des matières composant la glairine, offrent à l'œil un pointillé très fin, et quelques débris de sulfuraires, reconnaissables seulement, pour la plupart, au contenu finement granuleux de leurs tubes disparus. On y voit, en outre, de petits dépôts noirs de sulfure de fer, et quelques rares monades vivantes.

L'examen de cette glairine membraneuse a eu lieu le 21 novembre 1882.

Fig. 4 *et* 5. — Glairine des conduits souterrains examinée le 29 novembre, environ trois mois après avoir été récoltée. Dans

la gangue à éléments très ténus, on aperçoit encore des sulfuraires bien distinctes.

Fig. 6. — Glairine des bassins ou réservoirs souterrains de Luchon.

Fig. 7. — Glairine des canaux, recueillie le 8 septembre, étudiée le 29 novembre.

On voit dans cette glairine des faisceaux *a*, *b*, à fibres parallèles (sulfuraire), qui se détachent sur le fond granuleux de la gangue glairineuse.

Fig. 8. — Gangue muqueuse, qui paraît presque entièrement formée de Naïdes décomposées. Recueillie le 4 septembre, examinée le 12 du même mois.

Fig. 9. — Une gangue analogue, dans laquelle on aperçoit des filaments de sulfuraire qui sont venus s'y joindre. Recueillie et examinée aux mêmes dates que la précédente.

Fig. 10. — *Nais sulphuræa*, contournée sur elle-même à la manière d'un serpent.

Fig. 11. — Autre individu, dessiné au moment où il se contracte sous l'influence de l'eau alcoolisée.

Fig. 12. — Autre individu qui va mourir sous cette même influence.

Fig. 13. — Portion antérieure d'une Naïs morte, chez laquelle on reconnaît encore les anneaux contenant les organes intérieurs déjà décomposés.

Fig. 14. — Trois Naïdes en diffluence, chez lesquelles la décomposition de ces mêmes organes est plus avancée.

Elle l'est davantage encore dans les *fig.* 15, 16, 17 et 18, où l'on aperçoit déjà quelques débris de sulfuraire, qui se sont mêlés à ceux des Naïdes, pour former bientôt avec eux de la glairine complexe.

Fig. 19, 20, 21. — Formes diverses que prend la tête des Naïs, lorsqu'elles exécutent leurs mouvements de progression et de contraction.

Fig. 22. — Crustacé du genre *Cyclops* [*Cyclops Dumasti* (1)]

(1) Si, comme je le crois, cette espèce est nouvelle, je la dédie à la chère mémoire de mon vénérable ami le baron P.-G. de Dumast, de Nancy,

adulte, trouvé avec les *Nais* et la sulfuraire dans les conduits de la galerie-étuve (température, 44° C.) de Bagnères-de-Luchon. Vu par sa face dorsale, grossi 172 fois ([1]) :

a, *a*, antennes; *o*, tache oculaire; *s*, *c*, segment céphalique;

1, 2, 3, 4, anneaux thoraciques;

5, 6, 7, 8, les quatre segments abdominaux;

9 et 10, deux pédicules terminaux (la queue) portant chacun quatre soies, dont les deux plus grandes sont barbelées sur les bords. *p*, pattes.

Fig. 23. — *Cyclops* un peu plus jeune que le précédent. Outre les deux antennes *a*, *a*, on voit chez lui deux autres appendices *a*, *a'*, qui rappellent ceux du *Cyclops quadricornis* de Jurine. Une seule paire de pattes *pp* apparaît sur les côtés du thorax; les autres, si elles existaient, ce qui est probable, sont restées cachées sous les segments thoraciques. *s*, *s*, soies caudales portées par les pédicules terminaux qui représentent la queue.

Fig. 24. — Antenne gauche grossie, afin de faire voir les six articles dont elle se compose et les poils dont elle est garnie.

Fig. 25. — Un des sacs ovigères que la femelle porte suspendus à la base de son abdomen et qui s'en détachent avec une grande facilité.

Fig. 26. — OEufs sortis de l'un de ces sacs ovigères.

Fig. 27, 28 et 29. — Trois embryons à divers degrés de développement. Les lettres indiquent les parties correspondant à celles des *fig.* 1 et 2; *v*, *v*, *v*, vitellus.

---

correspondant de l'Institut et orientaliste bien connu de tous ceux qui s'occupent de littérature arabe ou brahmanique.

([1]) Toutes les figures ont été dessinées au même grossissement.

RECHERCHES SUR L'INFLUENCE EXERCÉE PAR L'ISOMÉRIE DES ALCOOLS ET DES ACIDES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS COMPOSÉS;

PAR M. N. MENSCHUTKIN.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SEPTIÈME PARTIE.

ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES POLYBASIQUES.

L'influence de l'isomérie des acides polybasiques sur la formation de leurs éthers composés n'a pu être étudiée aussi complètement que cela eût été désirable; la cause principale en était que nous ne connaissons pas un nombre suffisant d'acides polybasiques d'une constitution déterminée et propres pour de pareilles expériences.

Au point de vue général, l'éthérification des acides polybasiques montre une complète analogie avec celle des acides monobasiques : en s'éthérifiant avec un alcool primaire, les acides polybasiques donnent des limites très élevées. La vitesse de l'éthérification de ces acides varie sous l'influence de l'isomérie qu'ils présentent et ces variations s'effectuent dans le même sens que pour les acides monobasiques. Les acides primaires possèdent les plus grandes vitesses d'éthérification; les acides tertiaires, au contraire, sont caractérisés par les petites vitesses initiales.

Cette coïncidence des phénomènes de l'éthérification des acides mono et polybasiques est d'autant plus remarquable que, dans le cas des acides polybasiques, l'éthérification est de beaucoup plus compliquée que pour les acides monobasiques. Tandis que les derniers ne forment que des éthers neutres, les premiers peuvent donner naissance aux

éthers neutres et aux acides éthérés; néanmoins, la quantité de l'acide polybasique neutralisé transformée en éther suit les mêmes règles que pour les acides monobasiques.

A l'exception de l'acide mellique, tous les acides polybasiques soumis à l'étude étaient bibasiques. La méthode expérimentale a été la même que dans les recherches précédentes ([1]).

Acides bibasiques de la série saturée. — Quoique cette série des acides polybasiques soit riche en représentants ayant une constitution bien déterminée, la plupart de ceux-ci se scindent en acide carbonique et en acides monobasiques saturés à une température inférieure à 155°, à laquelle se faisaient les expériences. C'est pour cette cause que je n'ai étudié que l'éthérification des acides succiniques et des deux isomères de l'acide pyrotartrique.

La manière d'opérer a été la même que pour les acides monobasiques solides. Les mélanges de l'acide et de l'alcool isobutylique, en quantités équimoléculaires, furent préparés dans les ampoules; le facteur de chaque mélange est indiqué entre parenthèses dans les tableaux de l'éthérification des acides. L'acide resté non éthérifié a été dosé avec une solution titrée d'eau de baryte; le dosage était effectué en solution alcoolique, en employant l'acide rosolique comme indicateur alcalimétrique.

Acide succinique $(CO^2H)CH^2, CH^2(CO^2H)$. — L'acide commercial a été purifié par des cristallisations répétées. Point de fusion, 186°. Cet acide peut être exactement dosé par la méthode volumétrique, malgré la formation d'un précipité de succinate de baryte. La teinte violet-rouge au-dessus du précipité se manifeste presque sans teintes de passage. Le dosage de l'acide a donné les résultats suivants :

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX et XXIII.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},2968$	$0^{gr},297$
$0^{gr},238$................	$0^{gr},2385$

J'ai étudié l'éthérification des systèmes suivants : 1° 1^{mol} d'acide succinique et 2^{mol} d'alcool isobutylique ; 2° acide succinique et alcool isobutylique à molécules égales ; 3° 1^{mol} d'acide succinique et 1^{mol} de glycol éthylénique.

Éthérification du système isobutylsuccinique
(1^{mol} d'acide, 2^{mol} d'alcool).

Série.	Facteur.
140.....	0,4436

1^h.	216^h.	240^h.
43,13 (0,4439)	71,29 (0,4418)	69,04 (0,4373)
44,16 (0,4392)		
42,88 (0,4404)		
41,58 (0,4446)		

360^h.
70,22 (0,4412)

La vitesse initiale absolue est égale à 42,94 et la limite à 70,18.

Éthérification du système isobutylsuccinique
(molécules en nombre égal).

Série.	Facteur.
141.....	0,6145

1^h.	144^h.	240^h.
37,37 (0,6119)	43,44 (0,6189)	43,44 (0,6196)

La vitesse initiale de ce système est égale à 37,37 et la limite à 43,44.

L'éthérification du glycol et de l'acide succinique donne des résultats différents de ceux des alcools monoatomiques. De même que pour les acides monobasiques, la limite de ce système est de beaucoup plus basse que pour le système isobutylsuccinique ; l'atomicité de l'alcool, toutes choses égales d'ailleurs, détermine la marche de l'éthérification.

Éthérification du système glycolsuccinique.

Série.	Facteur.
142.....	0,6555

1^h.	168^h.	340^h.
46,87 (0,6673)	54,59 (0,6593)	54,99 (0,6545)
44,25 (0,6416)		

La vitesse initiale est égale à 45,56; la limite est égale à 54,79.

Acide pyrotartrique normal

$$(CO^2H)CH^2, CH^2, CH^2(CO^2H).$$

— L'acide a été préparé par le procédé de M. Reboul, avec le bromure de triméthylène et le cyanure de potassium. Le point de fusion a été trouvé égal à 96°. Le dosage de cet acide s'effectue très facilement ; la teinte de la fin du dosage est violette, d'une grande richesse de couleur, comme c'était le cas pour les acides monobasiques saturés normaux. Quand on dose l'acide libre en solution alcoolique, il se forme un précipité de sel barytique ; en ajoutant un peu d'eau, le précipité se dissout.

Résultats du dosage.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},270$	$0^{gr},2691$

Éthérification du système isobutylpyrotartrique.

Série. Facteur.
143..... 0,4714

1h.	240h.	312h.
48,56 (0,4630)	73,79 (0,4737)	73,72 (0,4680)
51,25 (0,4797)		74,23 (0,4770)
50,82 (0,4782)		

La vitesse initiale est égale à 50,21; la limite à 73,91.

Acide pyrotartrique ordinaire

$CH^3, CH(CO^2H), CH^2(CO^2H)$.

— Cet acide provenait de la fabrique de Frommsdorff et était d'une pureté parfaite. Le point de fusion était de 112°. Le dosage volumétrique s'effectue facilement; il se forme un précipité du sel de baryte, mais cela n'entrave pas le dosage.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,226................	0gr,2259

Éthérification du système isobutylpyrotartrique.

Série. Facteur.
144..... 0,4714

1h.	240h.	360h.
43,59 (0,4600)	74,01 (0,4704)	73,30 (0,4679)
43,43 (0,4714)	73,25 (0,4730)	
41,53 (0,4700)		

La vitesse initiale de ce système est en moyenne égale à 42,85 et la limite égale à 73,52.

L'éthérification des acides bibasiques de la série saturée donne lieu aux remarques suivantes. Parmi les acides éthérifiés, l'acide succinique, ainsi que l'acide pyrotartrique normal, sont des acides primaires; l'acide pyrotartrique ordinaire est un acide primaire secondaire. Les vitesses et les limites de l'éthérification de ces acides sont presque

identiques avec celles des acides monobasiques de la série saturée; la polybasicité de l'acide influe en augmentant ces deux caractères. L'isomérie des acides pyrotartriques n'influe pas sur la limite de leur éthérification, qui est la même pour ces deux acides (73,52 et 73,91); mais la vitesse de l'éthérification est plus grande pour l'acide pyrotartrique normal (50,21) que pour l'acide pyrotartrique ordinaire (42,85). L'influence de l'isomérie dans les acides polybasiques se manifeste de la même manière que dans les acides monobasiques.

Acides de la série $C^n H^{2n-4} O^4$. — La structure de la plupart des acides appartenant à cette série n'est pas définitivement établie. J'ai étudié leur éthérification, dans la pensée que les données obtenues de cette manière permettront de faire un pas dans l'interprétation de l'isomérie de ces acides.

Acide fumarique et acide maléique, $C^4 H^4 O^4$. — Nous donnerons auparavant les expériences concernant l'éthérification de ces acides, puis nous exposerons les conséquences qui en découlent.

L'acide fumarique a été préparé par M. S. Przybitek. Au dosage, il se forme un précipité de fumarate de baryte, mais la fin du dosage se voit nettement.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,204	0gr,204

Éthérification du système isobutylfumarique.

Série.	Facteur.
145.....	0,4395

1h.	240h.	336h.
34,03 (0,4382)	74,64 (0,4402)	75,25 (0,4352)
31,83 (0,4334)	70,83 (0,4350)	73,54 (0,4363)
33,74 (0,4411)		
31,62 (0,4362)		

La vitesse initiale du système isobutylfumarique est égale à 32,69 et la limite à 73,56. Il faut remarquer que, dans les déterminations de la vitesse, l'acide fumarique ne se dissout pas complètement dans le liquide. En faisant la détermination de la limite, pendant le dosage volumétrique de l'acide restant, la teinte alcaline n'est pas stable, mais s'évanouit en agitant la liqueur; on a continué à ajouter de l'eau de baryte jusqu'à ce que la teinte alcaline persistât au moins pendant cinq minutes.

L'acide maléique a été préparé par M. S. Przybitek. Le point de fusion de l'acide a été trouvé égal à 130°. On peut doser cet acide volumétriquement assez exactement; quelques instants après l'addition de l'eau de baryte, il se forme un précipité volumineux. Ce précipité ne se forme pas quand on dose l'acide resté libre dans les expériences d'éthérification.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,2795	0gr,2768

Éthérification du système isobutylmaléique.

Série.	Facteur.
146.....	0,4395

1h.	240h.	336h.
52,42 (0,4423)	70,20 (0,4367)	74,98 (0,4387)
53,34 (0,4444)	70,46 (0,4367)	75,15 (0,4326)
48,60 (0,4468)		

La vitesse initiale est en moyenne de 51,45 et la limite 72,69. Au sujet de la détermination de la limite de ce système, on doit faire la même remarque que j'ai déjà faite en parlant de la limite du système isobutylfumarique.

Ces expériences donnent lieu aux considérations suivantes par rapport à la structure des acides fumarique et maléique. Ayant des limites voisines l'une de l'autre, ces

acides se distinguent par la vitesse de l'éthérification, comme c'est le cas pour les acides isomères, par exemple, pour les acides pyrotartriques. Donc l'isomérie des acides fumarique et maléique est due à la position différente des groupes carboxyliques. Les expériences sur l'éthérification des acides polybasiques ne sont pas suffisantes pour fixer la valeur de ces groupes dans les différents cas de la structure des acides. Si l'on ne peut déduire des données obtenues par l'éthérification des acides fumarique et maléique leurs formules de structure, du moins on pourra les appliquer à l'examen des formules proposées pour ces acides. Les formules que l'on donne ordinairement à ces acides sont les suivantes :

Acide fumarique.	Acide maléique.
$CH.CO^2H$ $\parallel$ $CH.CO^2H$	CH^2 $\parallel$ $C(CO^2H)^2$.

La formule donnée pour l'acide maléique est inadmissible parce qu'elle représente cet acide comme un acide tertiaire. Comme tel, l'acide maléique devrait avoir une vitesse d'éthérification moindre que celle de l'acide fumarique, ce qui n'est pas le cas. Avec une vitesse de 51,45 l'acide maléique possède les caractères des acides primaires, ce que montre la formule $CH^2(CO^2H)$, proposée autrefois par M. Kékulé
$\quad | $
$\quad C(CO^2H)$
et adoptée depuis par M. Fittig. Cette formule suppose la présence d'un atome de carbone diatomique dans l'acide maléique. Pour l'acide fumarique, rien ne s'oppose à ce qu'on adopte la formule indiquée ci-dessus.

Acide citraconique, acide itaconique et acide mésaconique. — Ces trois acides de la formule $C^5H^6O^4$ se sont comportés à l'éthérification comme il suit.

L'acide citraconique a été préparé par l'action de l'eau sur l'anhydre citraconique. Le point de fusion a été trouvé

égal à 80°. On peut doser volumétriquement cet acide, quoiqu'il se forme un précipité abondant.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,1427	0gr,1430

Éthérification du système isobutylcitraconique.

Série.	Facteur.
147.....	0,4676

1h.

46,88 (0,4690)
48,66 (0,4647)
46,71 (0,4672)

La vitesse de ce système, égale à 47,42, est la plus grande entre les acides isomères de ce groupe. La limite n'a pas été déterminée; l'acide citraconique, chauffé à la température à laquelle se fait l'expérience, se décompose à la longue.

L'acide itaconique a été préparé par le procédé ordinaire par M. S. Przybitek. Le point de fusion était à 163°. Malgré la formation d'un précipité, on peut très bien le doser volumétriquement.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,2712	0gr,2714

Éthérification du système isobutylitaconique.

Série.	Facteur.
148.....	0,4676

1h.

29,45 (0,4660)
28,30 (0,4631)
30,16 (0,4688)

La vitesse est égale à 29,30. La limite ne peut être déterminée à cause de la décomposition de l'acide.

L'acide mésaconique a été préparé par le procédé de M. Gottlieb, ainsi que par celui de M. Swarts. Point de fusion : de 203° à 204°. De même que les acides isomères, l'acide mésaconique ne se prête qu'aux déterminations de la vitesse initiale. Le dosage volumétrique s'exécute très exactement, l'acide libre ne donna pas de précipité. En dosant l'acide restant après l'éthérification, il se formait un précipité en paillettes ; il se peut que ce soit de l'isobutylmésaconate de baryum.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},199$	$0^{gr},1952$

Éthérification du système isobutylmésaconique.

Série.	Facteur.
149......	0,4676

1^h.
34,94 (0,4731)
37,51 (0,4610)
35,19 (0,4628)

La vitesse est en moyenne de 35,88.

Les acides citraconique et ses isomères se distinguent par leur vitesse d'éthérification, due à la position différente du groupe carboxylique dans ces composés. Il est impossible, en partant des données de l'éthérification, de déterminer les formules de ces acides : d'ailleurs ces données, qui conduisent à admettre dans l'acide citraconique l'existence d'un groupe carboxylique dans la position primaire, sont contraires aux formules proposées par M. Fittig et généralement adoptées.

Acide camphorique. — L'acide me fut donné par M. W. Louguinine. Le point de fusion de l'acide était à 178°. On peut doser cet acide volumétriquement avec assez d'exactitude, quoique la teinte finale soit rose.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,279	0gr,279

Éthérification du système isobutylcamphorique.

Série.	Facteur.
150.......	0,5747.

1h.	240h.	312h.
11,89 (0,5719)	59,88 (0,5962)	64,05 (0,5790)
10,62 (0,5796)		
10,04 (0,5471)		
9,31 (0,5591)		
7,58 (0,5838)		
7,93 (0,5823)		

408h.	504h.	576h.
67,0 (0,5843)	69,47 (0,5767)	78,43 (0,5621)

La vitesse initiale de ce système est égale à 9,56. La limite reste indéterminée, le système devenant non homogène vers la fin de l'expérience.

L'éthérification de l'acide camphorique se distingue par les caractères suivants : 1° par la petite vitesse initiale; 2° par la lenteur extrême de l'éthérification. Tous les acides polybasiques, dont l'étude précède celle de l'acide camphorique, n'avaient pas des vitesses d'éthérification moindres que 30 pour 100. Tandis que, pour d'autres acides, la limite est ordinairement atteinte après un chauffage de cent cinquante à deux cents heures, l'acide camphorique demande de cinq cent quatre à cinq cent soixante-seize heures pour arriver à cette limite. L'acide camphorique montre les caractères des acides tertiaires. Ordinairement on donne à cet acide la formule d'un acide secondaire tertiaire :

$$\begin{array}{l} CH-CH^2-CH(C^3H^7)(CO^2H) \\ \| \\ C(CH^3)(CO^2H) \end{array}$$

Comme tel, l'acide camphorique devrait montrer une vitesse d'éthérification plus grande qu'elle ne l'est effectivement. Au point de vue de la vitesse, cet acide ne peut être comparé, comme on le verra plus loin, qu'avec l'acide téréphtalique, autre acide tertiaire. Quelques considérations chimiques ne concordent également pas avec la formule usitée de l'acide camphorique ; M. Ballo [1] considère l'acide camphorique comme acide tertiaire et lui donne la formule suivante :

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH^3 & & \\
 & & | & & \\
CH^2 & - & C & - & CO^2H \\
| & & | & & \\
CH^2 & - & C & - & CO^2H \\
 & & | & & \\
 & & C^3H^7 & &
\end{array}
$$

La question de la structure de l'acide camphorique reste, comme on le voit, ouverte.

Acide de la série $C^nH^{2n-8}O^4$. *Acide hydrophtalique,* $C^6H^6(CO^2H)^2$. L'acide a été préparé d'après le procédé de MM. Graebe et Born [2]. Le dosage volumétrique donna les résultats suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},230$	$0^{gr},2245$.

Éthérification du système isobutylhydrophtalique.

Série.	Facteur.
151......	0,5317.

1h.	240h.	312h.
20,92 (0,5293)	72,78 (0,5308)	74,36 (0,5292)
21,23 (0,5183)	72,79 (0,5323)	73,83 (0,5377)
22,63 (0,5296)		
22,88 (1,5389)		

---

(1) *Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 337.

(2) *Annalen d. Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 334.

La vitesse initiale de ce système est égale à 21,86 pour 100; la limite est égale à 73,44. En chauffant les ampoules pour déterminer la limite de l'éthérification, il se forme une quantité insignifiante de gaz (acide carbonique).

L'éthérification de l'acide hydrophtalique donne quelques indications sur l'ordre dans lequel s'effectue l'addition de l'hydrogène à l'acide phtalique. Étant donnée la possibilité de déterminer la nature primaire, secondaire ou tertiaire d'un acide, on peut voir si l'atome d'hydrogène s'adjoindra au carbone du radical hydrocarboné ou bien au carbone uni au groupe carboxylique. Dans ce dernier cas, l'acide tertiaire, après l'addition de l'hydrogène, se transformera en acide secondaire ou primaire. Or c'est précisément ce qui a lieu dans la transformation de l'acide phtalique en acide hydrophtalique. L'acide phtalique est un acide tertiaire : son éthérification n'a pu être étudiée, parce que le dosage volumétrique de cet acide est impossible. Nous avons remarqué le même phénomène pour quelques acides monobasiques tertiaires. L'acide hydrophtalique peut être dosé volumétriquement, ses sels ne sont pas décomposés par l'eau. C'est déjà un indice que l'acide phtalique tertiaire s'est transformé. Les données de l'éthérification indiquent le même fait avec plus de précision. La vitesse initiale de l'acide hydrophtalique, ainsi que le temps nécessaire pour arriver à la limite de l'éthérification, montrent que l'acide hydrophtalique ne peut pas être un acide tertiaire, mais bien un acide secondaire. Cela étant, il suit que l'hydrogène, en se combinant à l'acide phtalique, s'ajoute aux atomes de carbone unis aux groupes carboxyliques de l'acide phtalique. Il y a quelque temps, les combinaisons dites *hydroaromatiques*, et la question de l'ordre dans lequel s'effectue l'addition de l'hydrogène aux composés aromatiques ont fort intéressé les chimistes. Autant que je puis m'en rendre compte, l'unique méthode

expérimentale pour résoudre de pareilles questions, concernant les acides aromatiques, nous est donnée par l'éthérification.

Acides aromatiques. Acide téréphtalique, $C^6H^2(COH)^4$ L'éthérification de l'acide phtalique, comme je l'ai dit plus haut, n'a pu être étudiée au dosage volumétrique : la teinte alcaline apparaît avant la transformation de toute la quantité de l'acide en sel barytique. L'acide téréphtalique, que je dois à l'obligeance de M. W. Markovnikoff, ne peut pas non plus être dosé volumétriquement, vu son insolubilité dans l'eau et dans l'alcool. Ne voulant pas laisser sans étude des acides si importants, j'ai modifié ma manière d'opérer, afin de profiter pour le dosage de l'acide de son insolubilité dans l'eau. La préparation du mélange d'acide et d'alcool dans les ampoules se faisait de la manière ordinaire. Après le chauffage, on brisait les ampoules et l'on filtrait l'acide, ainsi que les morceaux du verre (dont on connaissait le poids) sur un filtre pesé à l'avance. On lavait l'acide sur le filtre avec de l'alcool, et l'on titrait avec l'eau de baryte le peu d'acide (de 15^{mgr} à 20^{mgr}) dissous dans l'alcool de lavage.

Éthérification du système isobutyltéréphtalique.

Série.	Facteur.
152......	0,287.

1^h.	240^h.	284^h.
0(0,5222)	25,88(0,5390)	24,93(0,5235).

Ces données, la vitesse initiale insignifiante, ainsi que la lenteur extrême de l'éthérification caractérisent l'acide téréphtalique comme un acide tertiaire.

Acide mellique, $C^6(CO^2H)^6$. — L'acide provenait de la fabrique de Kahlbaum et laissait un peu de cendre après ignition. J'ai eu à ma disposition une quantité trop petite

de cet acide pour pouvoir le purifier ; du reste, le dosage volumétrique a montré que l'acide était sensiblement pur. Ce dosage s'effectue assez bien : il se forme un précipité de sel de baryte. Vers la fin du dosage, la teinte alcaline s'évanouit très lentement.

Acide pris.		Acide obtenu.
$0^{gr},225$	....	$0^{gr},2218$

Éthérification du système isobutylmellique.

Série.	Facteur.
153......	0,4351.

1^h.	216^h.
48,82 (0,4389)	73,00 (0,4380)
50,27 (0,4417)	
48,50 (0,4375)	

240^h.	336^h.
76,0 (0,4212)	81,49 (0,4337)

La vitesse initiale est égale à 49,19. La limite, vu la non-homogénéité du système, reste indéterminée. La grande vitesse de cet acide tertiaire est sans doute causée par sa composition et son hexabasicité.

HUITIÈME PARTIE.

ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS ET DES ACIDES A FONCTION MIXTE.

Ayant fait l'étude de l'éthérification des alcools et des acides et reconnu les régularités qu'ils présentent sous ce rapport, il me restait à faire l'étude des alcools et des acides à fonction mixte, afin de voir si les régularités observées dans l'éthérification des alcools et des acides existeraient également pour les mêmes composés à fonction mixte. La

confirmation et la généralisation des mêmes régularités dans l'éthérification de ces composés serait un pas de plus dans l'étude de la corrélation entre la constitution des composés chimiques et leurs propriétés. Comme le lecteur le verra plus loin, cette généralisation des règles gouvernant la formation des éthers composés pourra être effectivement faite.

I.

ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS-ACIDES.

Les alcools-acides, montrant les propriétés des alcools et des acides, réunissent les formes isomériques de ces deux classes de composés. Étant acides, ils peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires, suivant la position du groupe carboxylique; étant en même temps alcools, ils peuvent présenter leur forme primaire, secondaire ou tertiaire suivant la position du groupe hydroxylique alcoolique.

Passons en revue les réactions que nous devons faire subir à ces composés, afin d'étudier leur éthérification.

1. L'action des alcools sur les acides-alcools a été étudiée pour la première fois par MM. Wurtz et Friedel; ces savants obtinrent par ce procédé l'éther éthylique de l'acide lactique. L'étude actuelle, non seulement confirme la formation de l'éther composé dans ce cas, mais montre que cette réaction suit les mêmes règles que celles qui existent pour les autres acides. On pourrait dorénavant invoquer cette réaction comme démontrant l'identité du caractère acide dans les alcools-acides avec les autres acides.

2. Les propriétés alcooliques des alcools-acides, si bien démontrées lorsque furent élaborées dans la science les distinctions entre les notions de l'atomicité et de la basicité des acides, obtiennent une nouvelle confirmation par mes recherches. Autant que je sache, l'action des acides sur les acides-alcools n'a pas encore été étudiée. La formation de l'éther composé a lieu dans ce cas; les alcools-acides, de

même que les alcools proprement dits, forment des éthers composés par l'action directe des acides.

Ainsi les deux réactions fondamentales pour l'étude de l'éthérification ont lieu pour les alcools-acides et, comme nous le verrons plus loin, la position différente du groupe hydroxylique alcoolique, ainsi que du groupe carboxylique, influent sur la marche de la formation de l'éther. Cette influence ne se fait pas sentir d'une manière aussi frappante que cela a été le cas pour les alcools et les acides, par la raison que les deux réactions fondamentales précitées se compliquent par une troisième réaction.

3. Cette troisième réaction est la formation des éthers analogues à la lactide. On nomme parfois *éthérification intérieure* ce mode de formation des éthers des acides polyatomiques. Pour apprécier l'éthérification intérieure, on chauffait les acides polyatomiques à la température de 155°. En dosant l'acide restant, on connaissait la quantité de l'éther lactidique formé.

Comme on le voit, l'éthérification des acides polyatomiques est beaucoup plus compliquée que celle des autres acides et cette complication est due à l'éthérification intérieure. Cette dernière intervient dans toutes les réactions qu'on exécute. Ainsi, par exemple, en étudiant l'éthérification du système isobutyllactique, outre les réactions habituellement observées, formation de l'éther isobutyllactique et sa décomposition par l'eau

(I-II) $$C^3H^6O^3 + C^4H^9(HO) = C^3H^5(C^4H^9)O^3 + H^2O,$$

qui se présentent dans l'éthérification de tous les acides, nous nous trouvons ici de plus en face d'une nouvelle réaction, la formation de la lactide et de la réaction inverse.

(III-IV) $$C^3H^6O^3 = C^3H^4O^2 + H^2O\,(^1).$$

(1) Je ne double pas la formule de la lactide pour ne pas compliquer les équations.

Enfin une cinquième réaction peut s'établir par l'action de la lactide sur l'alcool isobutylique :

(V) $C^3H^4O^2 + C^4H^9(HO) = C^3H^5(C^4H^9)O^3$.

Ainsi, au lieu des réactions I et II comme pour tous les acides, l'éthérification des acides polyatomiques nous présente un système compliqué de cinq réactions. Les réactions I, II, III et IV montrent une limite et limitent à leur tour la réaction V.

Les mêmes raisonnements s'appliquent à la réaction des acides sur les acides-alcools. En discutant, par exemple, l'action de l'acide acétique sur l'acide lactique, nous observons la formation de l'acide acétyllactique et sa décomposition par l'eau :

(I-II) $C^3H^6O^3 + C^2H^3O(HO) = C^3H^5(C^2H^3O)O^3 + H^2O$.

A ces deux réactions s'ajoutent la formation de la lactide et sa décomposition par l'eau :

(III-IV) $C^3H^6O^3 = C^3H^4O^2 + H^2O$.

La cinquième réaction est la formation d'acide acétyllactique en partant de la lactide et de l'acide acétique :

(V) $C^3H^4O^2 + C^2H^4O^2 = C^3H^5(C^2H^3O)O^3$.

Dans ce cas, comme dans le précédent, les quatre premières réactions, étant limitées, limitent la cinquième.

Il se peut que les réactions qui se produisent lors de la formation de divers éthers des acides polyatomiques sont encore plus compliquées, car, en parlant de l'éthérification intérieure, nous n'avons traité que de la formation de la lactide. Or les éthers lactidiques peuvent être nombreux, et dans l'éthérification, par exemple, de l'acide lactique, il pourrait se former de l'acide lactique anhydre de M. Pelouze.

Si la théorie peut prévoir les diverses réactions qui peu-

vent se produire lors de la formation des éthers des alcools-acides, la pratique est impuissante pour apprécier ces diverses réactions. En faisant l'étude de l'action de l'alcool isobutylique ou de l'acide acétique sur les acides polyatomiques, nous apprécions en bloc les cinq réactions ayant lieu dans les deux cas, ne pouvant pas les isoler pour les étudier à part. Cela apporte une nouvelle complication dans l'étude de l'éthérification de ces acides, car les données expérimentales sont insuffisantes pour le calcul. Comme nous le verrons dans la description des expériences, le calcul ne peut être fait qu'à la condition de choisir quelque unité pour représenter ces diverses réactions.

Malgré la grande complication de la formation des éthers des alcools-acides, l'influence de l'isomérie de ces composés se dessine nettement, mais c'est seulement les traits les plus généraux qu'on pourra étudier. Une étude détaillée de l'influence de l'isomérie sur l'éthérification des acides polyatomiques ne pouvait être faite ; les nombreuses réactions qui se produisent, se superposant, effacent les caractères de l'éthérification dus aux influences de second ordre.

Les raisons indiquées m'ont décidé de ne faire l'étude de l'éthérification que sur les trois acides suivants : l'acide glycolique $CH^2(HO)(CO^2H)$, représentant un alcool primaire et un acide primaire; l'acide lactique de fermentation $CH^3CH(HO)(CO^2H)$, un alcool secondaire et un acide secondaire; l'acide diméthoxalique

$$(CH^3)^2C(HO)(CO^2H),$$

un alcool tertiaire et un acide tertiaire.

Acide glycolique. — N'ayant pas réussi à préparer l'acide glycolique cristallisé et ne voulant pas faire les expériences avec l'acide sirupeux, n'étant pas complètement sûr de sa pureté, j'ai eu recours à la glycolide. Un mélange de glycolide et d'eau, dans les rapports moléculaires, doit

se comporter comme de l'acide glycolique dans la période de l'équilibre de la formation des éthers glycoliques. Il est vrai que ce procédé ne peut donner que la limite des systèmes étudiés. La vitesse de l'éthérification reste indéterminée. J'ai cru pouvoir omettre les déterminations de la vitesse de l'éthérification, n'ayant pas en vue d'étudier l'influence de l'isomérie des acides-alcools dans tous les détails.

La glycolide fut préparée par l'excellent procédé de MM. Norton et Tcherniak.

Éthérification du système isobutylglycolique.

Pour déterminer la limite de ce système, on chauffait la glycolide avec des quantités moléculaires d'eau et d'alcool isobutylique à 155°. Le mélange fut fait dans les ampoules. Dans les tableaux contenant les données expérimentales, je donnerai les rapports entre les quantités des corps ci-dessus nommés, soumis à l'expérience, afin de voir l'erreur commise en préparant le mélange pour chaque essai. Après un chauffage suffisamment prolongé, il s'établit un équilibre dans le système qui devient homogène, la glycolide se dissolvant complètement. L'expérience terminée, on dosait l'acide glycolique resté libre dans le mélange. Voici les expériences concernant la limite du système isobutylglycolique :

	Heures.	Rapports. Glycolide.	H^2O.	Alcool.	Limite.
		mol	mol	mol	
Série 154.	168	1	1,03	1,0	67,89
	192	1	1,00	1,0	67,53
	216	1	1,03	1,02	67,61

Trois expériences bien concordantes donnent pour la limite, en moyenne, 67,67 pour 100. Nous croyons devoir rappeler que ce chiffre donne la totalité de l'acide glyco-

lique éthérifié : la majeure partie de cet acide forme l'éther isobutylglycolique ; l'autre partie représente l'éthérification intérieure de cet acide. Il est impossible d'assigner la quantité de l'acide glycolique qui prend part à chacune de ces réactions.

Éthérification du système acide acétique-glycolique.

Pour étudier l'action de l'acide acétique sur l'acide glycolique, dans laquelle l'acide glycolique se comporte comme un alcool, on chauffait à 155° durant un temps suffisant des quantités de glycolide, d'eau et d'acide acétique prises à poids moléculaires réciproques. La quantité de la glycolide donnait la quantité de l'acide glycolique pris pour l'expérience. Après l'équilibre établi, la quantité d'acide avait diminué, par la formation d'acide acétylglycolique. Le dosage de l'acide restant nous donne la quantité d'acide éthérifiée. Rappelons que la quantité d'acide disparu est due à deux réactions : à la formation de l'acide acétylglycolique et à la formation de la glycolide. Ne connaissant pas la valeur de chacune de ces réactions, notre calcul est fait conventionellement en considérant tout l'acide disparu comme acide acétique. Ce calcul n'est pas sans inconvénient, comme nous le verrons plus loin. Passons aux expériences de la limite du système acétique-glycolique :

		Rapports.			
	Heures.	Glycolite.	H^2O.	$C^2H^4O^2$.	Limite.
Série 155.	168	1^{mol}	1^{mol}	1^{mol}	49,49
	216	1^{mol}	0,98	1^{mol}	48,95

Nous donnerons pour la moyenne de la valeur de la limite du système acétique-glycolique 49,22 pour 100 de l'acide acétique soumis à l'expérience.

Éthérification intérieure de l'acide glycolique.

Des mélanges en quantités équimoléculaires de glycolide et d'eau ont été chauffés à 155° jusqu'à l'établissement de l'équilibre. La limite de ce sytème, la quantité de l'acide glycolique neutralisé, est donnée dans le tableau suivant :

	Heures.	Rapports. Glycolide.	De l'eau.	Limite.
		mol	mol	
Série 156.	168	1	1	33,03
	192	1	0,97	33,34
	192	1	1,02	30,83

La limite de ce système est égale, en moyenne, à 32,40 pour 100. L'augmentation de la quantité de l'eau agissant sur l'acide glycolique abaisse la limite : la glycolide étant analogue aux éthers composés se transforme en acide glycolique en quantité plus grande. L'influence de l'excès de l'eau sur l'éthérification intérieure des acides polyatomiques sera traitée avec plus de détails lors de l'étude de l'éthérification intérieure de l'acide lactique ; ici je ne donnerai que l'expérience suivante de l'action de 4^{mol} d'eau sur la glycolide :

	Heures.	Rapports. Glycolide.	Eau.	Limite.
Série 157.	168	1^{mol}	$3,96^{mol}$	11,53

L'expérience montre que, par l'effet de l'excès de l'eau, la limite de l'éthérification intérieure s'abaisse considérablement.

Acide lactique. — A l'état libre, l'acide lactique ne peut être obtenu à l'état de pureté, car, pendant l'évaporation d'une solution aqueuse de cet acide, il se forme déjà des éthers intérieurs : l'acide lactique anhydre de M. Pelouze et de la lactide, comme l'a démontré Wislicenus. C'est pour cette raison que j'ai eu recours, pour l'étude de l'éthérification de l'acide lactique, à la lactide,

préparée de la manière ordinaire, par la distillation de l'acide lactique. En partant de ce composé, j'ai étudié les trois formes de l'éthérification de l'acide lactique : par l'action de l'alcool isobutylique, de l'acide acétique, ainsi que l'éthérification intérieure.

Éthérification du système isobutyllactique.

Pour déterminer la limite du système isobutyllactique, on chauffait à 155°, durant un temps suffisamment long, un mélange en quantités prises en rapports moléculaires de lactide, d'eau et d'alcool isobutylique. Voici les données expérimentales obtenues :

	Heures.	Rapports. Lactide.	Eau.	Alcool.	Limite.
		mol	mol	mol	
Série 158.	120	1	1,01	0,97	66,97
	120	1	1,07	0,99	67,19
	168	1	1,13	1,00	67,02
	168	1	0,94	0,98	69,49
	168	1	1,05	1,05	68,93
	216	1	1,03	0,99	67,36
	216	1	0,94	0,99	70,33
	216	1	0,99	1,01	67,83

La limite moyenne de toutes ces expériences est égale à 68,01 pour 100 de l'acide lactique neutralisé. Cette quantité d'acide lactique neutralisé est le résultat des deux réactions : de la formation de l'éther isobutylique et de la lactide.

Éthérification du système acide acétique-lactique.

La limite de ce système se déduit des expériences suivantes :

	Heures.	Rapports. Lactide.	Eau.	Ac. acét.	Limite.
Série 159.	168	1^mol	1,04^mol	1,09	57,96
	216	1^mol	1,08^mol	0,96	55,0

La limite est en moyenne égale à 56,48 pour 100 d'acide acétique. L'acide neutralisé provient de deux réactions : de la formation de l'acide acétyllactique et de la lactide. Le calcul est fait en prenant tout l'acide neutralisé pour de l'acide acétique. La limite est de 7 pour 100 plus élevée que celle du système acétique glycolique, fait qui pourrait s'expliquer par l'impossibilité, dans les conditions de l'expérience, de simplifier les nombreuses réactions qui se produisent simultanément.

Éthérification intérieure de l'acide lactique.

L'éthérification intérieure de l'acide lactique a été étudiée par M. Pelouze, qui démontra la formation de l'acide anhydre lors de l'évaporation d'une solution aqueuse; M. Wislicenus fit voir que cette transformation a lieu dès la température ordinaire. Les conditions de l'expérience de ces savants sont fort différentes de celles dans lesquelles j'ai fait l'étude de l'éthérification intérieure de l'acide lactique. MM. Pelouze et Wislicenus éloignaient l'eau résultant de cette éthérification et avaient pour but de mener la formation de ces anhydrides aussi loin que possible; dans mes essais, l'eau résultant de l'éthérification de l'acide lactique n'était pas éloignée et concourait à l'établissement de l'équilibre. Les expériences furent exécutées en chauffant à 155° des quantités prises en rapport moléculaire de lactide et d'eau jusqu'à ce que l'équilibre se fût établi.

	Heures.	Rapports. Lactide.	De l'eau.	Limite.
		mol	mol	
Série 160.	120	1	1,03	32,12
	216	1	0,99	32,10
	216	1	0,99	32,26

Ces essais concordants donnent pour limite de l'éthérification intérieure de l'acide lactique, en moyenne, 32,16

pour 100 de cet acide. J'ai rassemblé, à l'aide d'expériences spéciales, assez de données concernant l'action de l'eau sur la lactide. Le Tableau suivant montre que cette réaction procède très régulièrement. La durée de la réaction était de 120^h à 216^h, durée suffisante pour que les systèmes arrivassent à la limite.

	Rapports.		
	Lactide.	De l'eau.	Limite.
	mol	mol	
Série 161 .	1	0,66	42,69
	1	0,90	33,59
	1	0,99	32,26
	1	0,99	32,10
	1	1,03	32,12
	1	1,54	21,26
	1	1,56	20,14
	1	1,73	19,44
	1	1,78	17,20
	1	1,92	15,50

Représentées graphiquement, les quantités d'eau étant rapportées sur l'axe des abscisses, celles d'acide lactique neutralisé pour 100 prises pour ordonnées, on obtient une courbe se rapprochant d'une ligne droite.

L'*acide diméthoxalique* fut préparé par M. S. Przybitek en partant de l'acétone et de l'acide cyanhydrique. Le point de fusion fut trouvé à 79°. Le dosage de cet acide s'effectue exactement, presque sans teintes de passage; la teinte alcaline est rouge rose.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},108$	$0^{gr},1097$
$0^{gr},1945$	$0^{gr},1955$

Les mélanges de cet acide avec l'alcool isobutylique et l'acide acétique furent faits dans les ampoules; les facteurs sont donnés entre parenthèses. Comme les expériences furent exécutées avec l'acide même, on pouvait déterminer

non seulement les limites, mais aussi les vitesses initiales des éthérifications.

Éthérification du système isobutyldiméthoxalique.

Série.	Facteur.
162.....	0,5843.

1^h.	120^h.	240^h.
38,81 (0,5837)	65,41 (0,5853)	64,16 (0,5837)
41,18 (0,5888)		
41,68 (0,5892)		

312^h.	360^h.
63,95 (0,5821)	64,92 (0,5837)

La vitesse initiale est égale à 40,56 et la limite à 64,61.

Éthérification du système acide acétique-diméthoxalique.

En ajoutant de l'acide acétique à l'acide diméthoxalique, la température s'abaisse sensiblement, mais la solution de l'acide diméthoxalique ne s'effectue qu'en chauffant légèrement le mélange; si l'on refroidit la solution acétique, il se dépose des cristaux d'acide diméthoxalique.

Série.	Facteur.
163......	0,6341

1^h.	241^h.	312^h.
2,49 (0,6380)	9,58 (0,5983)	12,06 (0,6325)

La limite de ce système reste indéterminée : en tous cas, elle serait très basse, les nombres du Tableau comprenant aussi l'éthérification intérieure de l'acide diméthoxalique.

Éthérification intérieure de l'acide diméthoxalique.

Série 164.

1^h.	168^h.	240^h.
2,61	11,29	10,38

La vitesse initiale est 2,61 pour 100 et la limite 10,83. L'éthérification intérieure de l'acide diméthoxalique est très inférieure à celle des acides lactique et glycolique.

Les données obtenues par l'éthérification des acides polyatomiques de la série saturée méritent d'être discutées sous plusieurs points de vue. Nous commencerons par jeter un coup d'œil sur ces acides en les comparant aux alcools monoatomiques et aux acides monobasiques, afin de voir les changements apportés aux fonctions d'alcool et d'acide.

Les acides monobasiques de la série saturée montrent des limites d'éthérification des systèmes isobutyliques qui se confondent presque avec les limites des alcools acides dans les systèmes analogues.

	Limites.
Acide acétique	67,38
Acide glycolique........	67,67
Acide propionique......	68,70
Acide lactique..........	68,01

L'acide diméthoxalique montre une limite un peu inférieure, environ 65 pour 100. Ainsi la substitution de 1^{at} d'hydrogène dans les acides acétique et propionique par le groupe hydroxylique n'influe pas sur la fonction de l'acide, et les acides polyatomiques résultants montrent les mêmes limites d'éthérification de leurs systèmes isobutyliques que les acides correspondants monobasiques. On pourrait objecter à ce raisonnement que les limites nous montrent non seulement l'éthérification de l'alcool isobutylique, mais en même temps l'éthérification intérieure de ces acides. Pour apprécier la fonction acide, il est plus important, à mon avis, de prendre en considération la totalité de l'acide éthérifié, quelle que soit la réaction qui produit

un tel effet. Nous avons constaté que pour les acides bibasiques (acides succinique, pyrotartrique), dont l'éthérification n'est pas moins compliquée que celle des acides biatomiques monobasiques, la quantité d'acide neutralisé, la limite de l'éthérification, était aussi analogue à celle des acides monobasiques. Or l'éthérification intérieure des acides polyatomiques doit évidemment servir à la caractéristique de la fonction acide de ces composés.

Une curieuse remarque se présente à propos de l'éthérification intérieure des acides polyatomiques. Pour l'acide glycolique, elle est égale à 32,40 pour 100; l'acide lactique montre un nombre presque égal de 32,16. Ces nombres, à peu de chose près, représentent la moitié de la limite de l'éthérification de ces acides, qui se manifestent comme s'ils étaient constitués de $\frac{1}{2}$ molécule d'alcool et de $\frac{1}{2}$ molécule d'acide.

L'éthérification des acides polyatomiques dans les systèmes acides démontre la nature alcoolique de ces substances. La limite de ces systèmes est comparativement basse, comme on devait s'y attendre, la fonction d'alcool étant affaiblie par celle de l'acide.

Nous passerons maintenant à l'examen de ces mêmes données au point de vue de l'isomérie que nous présentent les acides polyatomiques. Rappelons que l'acide glycolique est un alcool et acide primaires; l'acide lactique est un alcool et acide secondaires; l'acide diméthoxalique présente les formes tertiaires de l'alcool et de l'acide. Ce dernier acide nous présente dans les trois genres de l'éthérification des limites plus basses que les deux autres acides; l'éthérification intérieure et l'éthérification acide sont même insignifiantes. C'est un effet nécessaire de sa constitution d'alcool tertiaire, ce genre d'alcool donnant des limites d'éthérification très basses en comparaison avec les alcools primaires et les alcools secondaires. On peut conclure de ces données que :

1° L'isomérie des acides polyatomiques exerce une influence sur l'éthérification de ces acides;

2° Cette influence se manifeste en modifiant l'éthérification dans le même sens que dans les alcools et les acides. Ce résultat ne correspond pas à ce que j'espérais obtenir de l'étude des acides-alcools. En me basant sur les faits trouvés dans l'éthérification des alcools et des acides, j'espérais que l'éthérification des acides polyatomiques pourrait servir à déterminer la position de leurs groupes hydroxylique et carboxylique. Ces espérances ne furent que partiellement remplies. Il est aisé de distinguer les acides-alcools tertiaires, comme l'acide diméthoxalique, des acides alcools primaires, tels que les acides glycolique et lactique, tandis qu'il est difficile de voir des différences dans l'éthérification de ces derniers. Il est fort improbable que les groupes hydroxaliques primaires et secondaires, dans les acides polyatomiques, nous présentent la même valeur par rapport à l'éthérification : ce fait est le résultat de la complexité des réactions qui se produisent dans l'éthérification des acides polyatomiques. C'est principalement l'éthérification intérieure de ces acides qui se superpose aux autres modes de l'éthérification et en complique les résultats. Je ne saurais dire comment on pourrait éliminer cette cause de complication.

Il me reste à dire quelques mots à propos des lactones, nouveau genre des anhydrides intérieurs des alcools-acides, établi par M. Fittig, et montrer que leur formation confirme les conclusions tirées de l'étude de l'éthérification. Je n'ai pas étudié la formation des lactones; mais, à en juger par leur stabilité envers l'eau, on doit s'attendre à ce que la détermination de la formation des lactones, en partant des acides-alcools correspondants, donnerait des limites très élevées. Pour le moment, c'est seulement sur la butyrolactone,

$$\underbrace{CH^2-CH^2-CH^2-CO}_{O},$$

que ce mode de formation des lactones est étudié par M. A. Saytzeff (*Journal de la Soc. phys. chimique russe,* t. XIII, p. 483).

Les expériences avec les autres acides polyatomiques de la série saturée ne donnent que des résultats insignifiants. J'ai essayé de faire l'étude de l'éthérification de l'acide glycérique [en partant de l'anhydride glycérique de M. Socoloff (1)], de l'acide tartrique et de l'acide citrique, mais ces essais furent infructueux, ces acides se décomposant à la longue à la température de l'expérience. L'acide quinique, au contraire, s'est trouvé pouvoir servir à l'étude de l'éthérification. D'après les données de l'éthérification, l'acide chimique doit être rangé parmi les acides-alcools et non parmi les acides-phénols.

Acide quinique, $C^6H^7(HO)^4(CO^2H)$. — Cet acide, provenant de la fabrique de M. Frommsdorff, était bien cristallisé et parfaitement pur. Le dosage de cet acide s'effectue très exactement ; les teintes de passage ne sont pas nombreuses ; la teinte alcaline finale est rouge rose.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,2022	0gr,2044
0gr,2828	0gr,2826

L'acide quinique étant monobasique, le système isobutylquinique fut préparé à molécules égales d'acide et d'alcool isobutylique ; le système acide, de 4mol d'acide et de 1mol d'acide quinique.

---

(1) *Journal de la Société chimique russe*, t. X, p. 263.

Éthérification du système isobutylique.

Série.	Facteur.
165......	0,7218

1h.	240h.	336h.
71,41 (0,7198)	75,40 (0,7070)	76,08 (0,7396)
71,57 (0,7209)		
72,98 (0,6951)		
72,95 (0,7095)		

La vitesse initiale est égale à 72,23 et la limite à 75,74 pour 100. L'éther isobutylquinique est un liquide épais. Le Tableau montre que dès la première heure l'éthérification est presque terminée, fait qui ne se retrouve pas pour les acides polybasiques. Comme pour les autres acides polyatomiques, les données de l'éthérification du système isobutylquinique sont compliquées de l'éthérification intérieure de l'acide quinique.

Éthérification du système acide acétique quinique (2mol d'acide acétique).

Série.	Facteur.
166......	0,6153

1h.	312h.
15,52	61,14

La vitesse initiale est égale à 15,52 et la limite à 61,14 pour 100.

Éthérification intérieure de l'acide quinique.

Ce genre d'éthérification complique les résultats des éthérifications précitées. En chauffant l'acide quinique, il se forme un liquide épais, qui se concrète par le refroidissement. Deux expériences donnèrent le résultat suivant :

Série.	168h.	240h.
167............	61,21	55,16

Les données de l'éthérification de l'acide quinique diffèrent totalement de celle des phénols-acides.

II.

ÉTHÉRIFICATION DES PHÉNOLS-ACIDES.

Parmi les acides polyatomiques, les phénols-acides constituent une groupe à part, comme les phénols parmi les alcools. Ces acides présentent des acides, pour la plupart, tertiaires ([1]), et en même temps des phénols. De même que les alcools-acides reflètent les propriétés des alcools et des acides, les phénols-acides nous montrent les caractères des phénols et des acides. Leurs formes isomériques sont les mêmes que pour les acides aromatiques et les phénols.

L'éthérification des phénols-acides est caractérisée par l'absence de l'éthérification intérieure, ce qui distingue ces acides des acides-alcools, et s'explique par les propriétés des phénols. Ainsi l'éthérification des phénols-acides devient normale en ce sens que l'éthérification dans les systèmes alcooliques, ainsi que dans les systèmes acides, n'est pas compliquée par l'éthérification intérieure, comme c'était le cas pour les alcools-acides. Dans l'éthérification alcoolique, en prenant pour exemple un des acides oxybenzoïques et l'alcool isobutylique, nous ne trouvons que les réactions suivantes :

$$(\mathrm{I, II})\quad \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4(HO)(CO^2H) + C^4H^9(HO) \\ \quad = C^6H^4(HO)(CO, C^4H^9O) + H^2O. \end{array} \right.$$

Par le chiffre II est indiquée la réaction inverse. De même l'éthérification du système acide s'exprime par deux réactions :

$$(\mathrm{I, II})\quad \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4(HO)(CO^2H) + C^2H^3O(HO) \\ \quad = C^6H^4(C^2H^3O^2)(CO^2H) + H^2O. \end{array} \right.$$

([1]) Comme pour les acides aromatiques en général, la position du groupe carbonylique peut être différente dans les phénols-acides.

L'acide oxybenzoïque et l'acide acétique, par exemple, ne forment que l'acide acétyloxybenzoïque. La réaction inverse est indiquée par II.

Quoique les conditions de l'éthérification soient plus simples pour les phénols acides, leur instabilité ne m'a pas permis de varier les expériences et le plan que je m'étais tracé, d'étudier l'influence de l'isomérie dans les trois séries *ortho*, *méta* et *para*, n'a pu être exécuté.

Acide salicylique. — Provenait de la fabrique de Kahlbaum. L'acide était parfaitement pur. Son dosage volumétrique s'effectue très bien, il n'y a presque pas de teintes de passage et la réaction alcaline se développe vers la fin de l'analyse à l'adjonction d'une seule goutte d'eau de baryte.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},468$.............	$0^{gr},4671$
$0^{gr},462$.............	$0^{gr},4611$

Dans l'éthérification de l'acide salicylique, on n'a déterminé que la vitesse initiale de l'éthérification, l'acide seul, ainsi qu'en présence de l'alcool isobutylique ou de l'acide acétique, se décompose à 155° après un long temps de chauffage.

Éthérification du système isobutylsalicylique.

Série.	Facteur.
168.....	0,6409

1^h.

5,03 (0,6553)
1,75 (0,6446)

La discordance entre les résultats obtenus s'explique peut-être par la décomposition de l'acide. Dans tous les cas, la vitesse de l'éthérification est très faible, signe que l'acide est tertiaire.

Acide méthylsalicylique, $C^6H^4(CH^3O)(CO^2H)$. — J'ai

entrepris d'étudier l'éthérification de cet acide, dans la pensée qu'il serait plus stable que l'acide salicylique. L'acide fut préparé par la méthode de M. Graebe (*Annalen der Chemie*), en partant de l'huile de *Gaultheria*. Les expériences ne réalisèrent pas mes espérances; la décomposition de l'acide permet seulement de déterminer la vitesse initiale.

Le dosage de l'acide s'effectue très bien :

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},1865$	$0^{gr},1864$

Éthérification du système isobutyl-méthylsalicylique.

Série.	Facteur.
169	0,6725

1^h.
3,37 (0,6784)
3,98 (0,6892)

La petitesse de la vitesse initiale de cet acide est en rapport avec sa nature tertiaire.

Acide para-oxybenzoïque. — L'acide commercial (de Kahlbaum) fut purifié par des cristallisations dans l'eau. Il fut impossible d'étudier l'éthérification de cet acide, par la raison qu'on ne peut pas le doser volumétriquement. La teinte alcaline se produit avant la saturation complète de l'acide. Ce fait fut remarqué pour quelques acides tertiaires appartenant aux séries saturées (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIII). Je reviendrai encore sur ce phénomène.

Acide anisique, $C^6H^4(CH^3O)(CO^2H)$. — Pour étudier l'éthérification de quelque oxacide de la série para, j'ai choisi, après les essais infructueux décrits plus haut, l'acide anisique. Cet acide peut être bien étudié, mais seulement par rapport à l'éthérification avec l'alcool isobuty-

lique. Le groupe hydroxylique des phénols étant substitué par CH^3O, l'éthérification intérieure n'a pas lieu; l'action de l'acide acétique ne fut pas étudiée, les conditions n'étant pas les mêmes que pour les autres composés étudiés. L'acide anisique provenant de la fabrique de Kahlbaum fut purifié par des cristallisations dans l'eau. Il est à remarquer, par comparaison avec l'acide para-oxybenzoïque, que l'acide anisique peut être aisément dosé volumétriquement. Vers la fin du dosage, on voit apparaître un précipité d'anisate de baryte en paillettes cristallines.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},4205$	$0^{gr},4195$

Éthérification du système isobutylanisique.

Série.	Facteur.
170	0,6725

1^h.	240^h.	360^h.
5,31 (0,6727)	70,36 (0,6661)	71,44 (0,6713).

L'éthérification de l'acide anisique procède normalement. La limite est élevée comme pour les acides en général; la vitesse initiale décèle l'acide tertiaire.

Acide méta-oxybenzoïque. — L'acide provenant de la fabrique de Kahlbaum fut purifié par des cristallisations de l'eau. Le dosage de cet acide s'effectue assez exactement; seulement la teinte finale n'est pas assez franche.

Acide pris.	Acide obtenu.
$0^{gr},407$	$0^{gr},4068$
$0^{gr},5265$	$0^{gr},5268$

L'acide méta-oxybenzoïque ne se dose pas aussi bien que l'acide salicylique. Comme nous avons vu plus haut, l'acide para-oxybenzoïque ne peut pas être dosé. Les acides oxybenzoïques des trois séries se comportent donc très dif-

féremment par rapport à l'action de l'eau de baryte. Comme pour les acides tertiaires des séries saturées, la cause de ce phénomène doit être cherchée dans l'action décomposante de l'eau sur les sels des acides oxybenzoïques et, par conséquent, cette réaction doit être différente pour ces acides.

La stabilité de l'acide méta-oxybenzoïque à la température de 155° m'a permis d'étudier les trois modes d'éthérification de cet acide.

Éthérification intérieure de l'acide méta-oxybenzoïque.

Pour étudier ce mode d'éthérification, on chauffait l'acide méta-oxybenzoïque dans des ampoules et la réaction finie on dosait l'acide. Les résultats obtenus furent les suivants :

Série.	Heures.	Acide pris.	Acide obtenu.
		gr	gr
171.......	144	0,2280	0,2293
»........	192	0,2355	0,2362
»........	240	0,2950	0,2958

L'expérience finie, on a obtenu la même quantité d'acide que celle qui a été prise pour l'expérience : donc il n'y a pas trace d'éthérification intérieure. Cette circonstance nous permettra d'apprécier plus exactement les autres modes d'éthérification des phénols-acides. L'acide en poudre se transforme dans des cristaux assez volumineux et transparents.

Éthérification du système isobutyl-méta-oxybenzoïque.

Série.	Facteur.
172.....	0,6509

1h.	288h.	336h.
4,35 (0,6483)	71,58 (0,6512)	70,15 (0,6566)
4,82 (0,6480)		

La vitesse initiale est égale à 4,54; l'acide méta-oxy-benzoïque n'est pas complètement dissous à la fin de la première heure. La limite est égale à 70,86 pour 100. Lors des déterminations de la limite, le dosage de l'acide restant libre présente quelques incertitudes, parce que la teinte finale n'est pas assez distincte.

Éthérification du système acide acétique-métaoxybenzoïque.

Série.	Facteur.
173....	0,3030

144h.	192h.	240h.
6,98 (0,3051)	7,14 (0,2991)	7,00 (0,2967)

La limite de ce système est égale, en moyenne, à 7,04 pour 100. Cette limite, étant peu élevée, est par conséquent très caractéristique pour le groupe hydroxylique phénolique de l'acide méta-oxybenzoïque.

Résumons en quelques mots les résultats obtenus par l'éthérification des phénols-acides. Comme pour les acides polyatomiques des séries plus saturées, nous trouvons un complet accord entre les données de l'éthérification et la structure de ces acides; l'un et l'autre nous reflètent les propriétés des phénols et des acides aromatiques. En tant qu'acides, les phénols-acides nous montrent les limites très hautes dans les systèmes isobutyliques; les acides étudiés étant tous des acides tertiaires, nous trouvons chez tous ces acides, sans exception, une vitesse initiale très petite. Comme pour le phénol, l'éthérification dans les systèmes acides est très faible et ces diverses données ne sont pas masquées par l'éthérification intérieure, qui n'a pas lieu. La netteté de ces résultats nous fait croire que l'éthérification des phénols-acides pourra être très avantageusement appliquée à la détermination des cas d'isomérie de ces acides.

NEUVIÈME PARTIE.

APPENDICE AUX RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Dans le courant de mes recherches sur l'influence de l'isomérie des alcools et des acides dans la formation de leurs éthers composés, j'ai eu l'occasion de compléter les essais décrits dans les diverses parties de mon travail. Je voudrais donner dans cette partie la description de ces essais complémentaires.

Alcools primaires.

Concernant l'éthérification des alcools primaires, j'ai à décrire les expériences qui avaient pour but d'étudier l'influence de la substitution métaleptique de l'hydrogène par le chlore et le brome dans les alcools, sur leur éthérification. Les expériences furent exécutées sur la chlorhydrine de glycol et de la dibromhydrine de la glycérine.

Chlorhydrine du glycol, $CH^2Cl, CH^2(HO)$. Ce composé fut obtenu par M. Kachirsky au moyen du glycol. La chlorhydrine montrait un point d'ébullition fixé à 128° et avait une action parfaitement neutre. J'ai étudié l'action de l'acide acétique.

Éthérification de la chlorhydrine et de l'acide acétique.
Facteur : 0,4270.

Série.	Facteur.
174.....	0,4266

1h.	7h.	24h.	120h.	144h.
48,86	49,92	46,79	36,70	33,71

L'éthérification de la chlorhydrine est caractérisée par une grande vitesse initiale égale à 48,86. La limite reste indéterminée; la chlorhydrine se décompose, noircit, et la quantité d'acide éthérifié diminue.

Dibromhydrine de la glycérine,

$CH^2Br, CHBr, CH^2(HO)$.

Obtenue en partant de l'alcool allylique par l'action du brome. Le point d'ébullition était de 212° à 214°; on reconnaît à chaque distillation la présence d'un peu d'acide bromhydrique.

Éthérification de la bromhydrine et de l'acide acétique.

Facteur : 0,2158.

Série.	Facteur.
175.....	0,2156

1h.

16,16

14,95

La vitesse initiale est, en moyenne, égale à 15,51 pour 100. Il est peu probable que ce chiffre soit exact, la décomposition de la bromhydrine se produisant très rapidement, et l'éthérification ultérieure n'a pu être étudiée.

Ces expériences donnent très peu d'indications sur l'influence de la substitution métaleptique. Cette question sera traitée encore une fois un peu plus loin.

Alcool propargylique, $C^2H(CH^2HO)$. M. le professeur Louis Henry a mis à ma disposition avec une extrême obligeance un échantillon de ce composé si rare. Le point d'ébullition était indiqué comme étant de 112° à 115°. L'alcool fut mis à l'étude tel quel.

Éthérification du système propargylacétique.

Facteur : 0,5171.

Série.	Facteur.
176.....	0,5225

1h.

20,31

20,62

20,57

La vitesse initiale est, en moyenne, de 20,50 pour 100. Pendant ce court chauffage, l'alcool prenait déjà une teinte jaune; en chauffant plus longtemps, l'alcool brunit d'une manière tellement accentuée que les dosages deviennent impossibles et la limite ne peut pas être déterminée.

Alcools secondaires.

Éthylisobutylcarbinol,

$$(C^2H^5)[(CH^3)^2CH, CH^2]CH(HO).$$

Cet alcool a été obtenu par M. G. Wagner, par l'action du zinc-éthyle sur l'aldéhyde valérianique.

Éthérification de l'éthylisobutylcarbinol et de l'acide acétique.
Facteur : 0,3409.

Facteur : 0,3403

1h.	168h.	216h.
17,94	62,80	64,27
18,52	62,10	»

La vitesse initiale est égale à 18,23 et la limite à 63,06.

Menthol, $C^{10}H^{20}O$. L'éthérification du camphre mentholique a déjà été étudiée par M. Berthelot. Possédant un bel échantillon de ce composé, provenant de M. Oppenheim et mis à ma disposition par M. Louguinine, j'ai cru devoir repéter ces expériences. L'échantillon de menthol fondait de 43° à 44°, son point d'ébullition était situé vers 213°. Cet alcool se dissout dans la quantité correspondante moléculaire d'acide acétique.

Éthérification du système mentholacétique.
Facteur : 0,2777.

Séries.	Facteurs.
177.....	0,2709
178.....	0,2767

Séries.	1h.	120h.	144h.	240h.	312h.
177....	17,06	»	58,04	60,76	»
»	16,14	»	»	»	»
178....	14,00	62,76	»	»	64,40
»	13,97	»	»	»	»

La vitesse initiale est, en moyenne, égale à 15,29. La limite est de 61,49 ; le système n'étant pas homogène, il se pourrait qu'elle fût un peu inférieure. D'après ces données, l'alcool mentholique appartient aux alcools secondaires. Il serait difficile d'indiquer les radicaux alcooliques qui entrent dans sa composition : on pourrait présumer que ce sont des radicaux avec 6 et 3 atomes de carbone.

Bornéol, $C^{10}H^{18}O$. Cet alcool fut préparé à l'aide du camphre par la méthode de M. Baubigny. Le bornéol obtenu dans la première opération contient du sodium ; les essais d'éthérification furent exécutés avec le composé sublimé. Le bornéol se dissout aisément dans l'acide acétique ; au contact de ce dernier, il fond en produisant un abaissement de température notable. Le mélange est fait dans les ampoules ; les facteurs des mélanges sont donnés entre parenthèses.

Éthérification du système bornéol-acétique.

Série.	Facteur
179....	0,2803

1h.	168h.	192h.
27,03 (0,2812)	50,94 (0,3116)	52,03 (0,3049)
25,48 (0,2788)		
24,74 (0,2821)		
25,07 (0,2712)		
23,40 (0,2898)		

216h.	312h.
60,98 (0,2740)	62,46 (0,2813)

La vitesse initiale est de 25,12 pour 100. La limite reste indéterminée, le système n'étant pas homogène; cette circonstance rend impossible de déterminer la nature du bornéol d'après les données de l'éthérification. La grande vitesse initale fait présumer que le bornéol constitue un alcool primaire; dans ce cas, sa limite devrait être vers 60 pour 100. D'autre part, à cent soixante-huit et cent quatre-vingt-douze heures, où la plupart des alcools atteignent la limite, on trouve les nombres voisins de 50 pour 100; ce serait la limite si le bornéol était un alcool secondaire. J'ai rangé le bornéol parmi les alcool secondaires, d'après l'opinion courante sur la structure de ce composé.

Éthylphénylcarbinol, $(C^2H^5)(C^6H^5)CH(HO)$. — Cet alcool fut obtenu par M. G. Wagner, par l'action du zincéthyle sur l'aldéhyde benzoïque.

Éthérification de l'éthylphénylcarbinol et de l'acide acétique.

Facteur : 0,3061.

Série.	Facteur.	1h.	144h.
180.........	0,3063	18,21	47,62
"		19,19	»
»		18,27	»

La vitesse initiale est de 18,89 pour 100. La limite reste indéterminée; l'alcool se décompose en eau et en hydrocarbures.

Diphénylcarbinol, $(C^6H^5)^2CH(HO)$. — L'échantillon de ce composé, cristallisé dans l'eau, me fut remis par M. Zagoumenny. Le point de fusion était à 67°,5.

Éthérification du diphénylcarbinol et de l'acide acétique.

Série.	Facteur.
181.....	0,2459

1h.
22,68 (0,2644)
21,30 (0,2542)

La vitesse initiale est, en moyenne, égale à 21,99 pour 100. La limite ne peut être déterminée, le diphénylcarbinol se décomposant à 155° en eau et en son éther simple.

Acides monobasiques.

J'ai à compléter l'étude de l'éthérification des acides monobasiques par quelques expériences ayant pour but de déterminer l'influence de la substitution métaleptique.

Acide monochloracétique. — L'acide de chez Kahlbaum ne s'est pas montré complètement pur : il contenait de l'acide dichloracétique. Je n'ai pas jugé indispensable de le purifier d'une manière complète, car son éthérification donne très peu de résultats, l'acide se décomposant à la température de l'expérience. L'éthérification fut faite avec la partie de l'acide distillant à 186°. Le dosage s'effectue assez exactement : il donna les résultats suivants :

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,272	0gr,2682

Éthérification du système isobutylmonochloracétique.

Facteur : 0,5608.

Série.	Facteur.
182.....	0,5614

1h.
65,09
63,76

La vitesse initiale est de 64,42 pour 100. La vitesse initiale du système isobutylacétique étant 44,36 pour 100, on voit que la substitution métaleptique augmente considérablement la vitesse initiale de l'éthérification. L'influence sur la limite ne put être observée; après quelques heures de chauffage, on voit apparaître dans les ampoules une

couche liquide jaune et l'on observe un dégagement considérable de gaz en ouvrant les ampoules.

Avec l'acide trichloracétique, la détermination de la vitesse initiale elle-même est impossible vu la décomposition de l'acide. Il est digne de remarque que les acides mono et trichloracétique distillent sans altération à une température plus haute que celle à laquelle furent exécutées les expériences; mais, en présence de l'alcool isobutylique, ces acides se décomposent à des températures comparativement basses, par l'action de l'eau éliminée lors de la formation de l'éther composé.

L'*acide métanitrobenzoïque* se prête très bien à l'étude de son éthérification. L'acide commercial était pur; il fut transformé en sel barytique; ce sel cristallé fut décomposé par l'acide chlorhydrique. Le point de fusion de l'acide était à 141°. Son dosage s'effectue exactement; vers la fin il se forme un précipité cristallin du sel de baryte.

Acide pris.	Acide obtenu.
0gr,2655	0gr,2672

Éthérification du système isobutylnitrobenzoïque.

Série.	Facteur.
183	0,6929.

1h.	240h.	312h.	336h.
25,60 (0,6958)	71,04 (0,7004)	72,12 (0,7017)	73,69 (0,68[illegible]
25,05 (0,6912)			
23.63 (0,6933)			

La vitesse initiale est de 24,76 pour 100 et la limite 72,28. En comparant ces données avec de l'acide benzoïque (vitesse initiale égale à 8,62 et la limite à 72,57), on voit que la substitution métaleptique ne change pas la limite, mais augmente sensiblement la vitesse de l'éthérification.

CONCLUSIONS.

I.

Les principaux résultats de mes recherches sur l'influence de l'isomérie des alcools et des acides dans la formation de leurs éthers composés peuvent être énoncés comme il suit :

1. Les alcools monoatomiques montrent une marche différente de l'éthérification suivant les cas suivants :

(*a*). Les alcools primaires montrent les limites les plus élevées, ainsi que les vitesses d'éthérification les plus grandes. Les diverses séries d'alcools primaires de différente composition montrent des vitesses et des limites différentes ; pour les séries non saturées, ces données sont plus petites que pour la série saturée. Dans cette dernière, étant donnée la série des alcools à structure analogue, par exemple, la série des alcools normaux, les vitesses et les limites varient très régulièrement avec le poids moléculaire des homologues.

(*b*). Les alcools secondaires montrent des limites et des vitesses de l'éthérification moindres que les alcools primaires. L'influence de la composition des séries est la même que dans le cas précédent.

(*c*). Les vitesses et les limites de l'éthérification des alcools tertiaires sont très petites ; leurs éthers acétiques se dédoublent en hydrocarbures éthyléniques et en acide acétique. Il y a lieu de supposer que cette décomposition offre les caractères de la dissociation, et la limite de l'éthérification correspond à la tension de dissociation des éthers acétiques des alcools tertiaires.

(*d*). Les phénols monoatomiques offrent dans leur éthérification les caractères des alcools tertiaires : des vitesses insignifiantes et des limites fort petites. Il n'y a pas dé-

composition dans ce cas et l'éthérification procède normalement.

2. L'éthérification des alcools polyatomiques indique les régularités suivantes :

(*a*). La vitesse et la limite de l'éthérification des alcools polyatomiques dépend de leur atomicité : l'atomicité de l'alcool devenant plus grande, la vitesse et la limite de l'éthérification deviennent de plus en plus petites.

(*b*). Les alcools polyatomiques de même atomicité montrent des vitesses et des limites de l'éthérification différentes suivant le mode de leur isomérie. Par exemple, les glycols primaires ont les vitesses et les limites d'éthérification les plus grandes, les glycols secondaires viennent après et les glycols tertiaires en dernier lieu. Les phénols diatomiques offrent les caractères des glycols tertiaires.

3. Les acides monobasiques montrent des régularités fort analogues à celles des alcools.

(*a*). L'éthérification des acides monobasiques primaires se distingue entre celle de tous les acides par les plus grandes vitesses et par les plus petites limites de l'éthérification. La composition de la série, son éloignement de la série saturée, n'exercent qu'une influence fort petite, d'un ordre peu élevé. Dans la série des acides primaires de même structure, par exemple, dans les acides primaires normaux, la limite et la vitesse de l'éthérification dépendent du poids moléculaire de l'acide.

(*b*). Les acides secondaires montrent des vitesses d'éthérification plus petites et des limites plus élevées que les acides primaires; leur composition n'influe que très peu.

(*c*). Les acides monobasiques tertiaires se distinguent par leurs petites vitesses d'éthérification; par contre, leurs limites sont les plus hautes de tous les acides. L'éthérification des acides aromatiques est gouvernée par les mêmes règles que celles des acides des autres séries.

4. Les acides polybasiques ont des limites très proches de celles des acides monobasiques; leurs vitesses sont un peu plus grandes que celles des acides monobasiques. L'influence de l'isomérie montre les mêmes caractères que dans les acides monobasiques.

5. Les alcools et les acides à fonction mixte reflètent les mêmes régularités que nous avons données plus haut pour les alcols et les acides.

(*a*). Les alcools acides primaires montrent les plus hautes limites de l'éthérification, soit en les soumettant à l'action des alcools, soit à l'action des acides, soit à l'éthérification intérieure ou lactidique. L'acide alcool tertiaire, l'acide diméthoxalique, par contre, montre des limites et des vitesses fort petites.

(*b*). Les phénols-acides étudiés, appartenant au groupe des acides tertiaires, se distinguent par leurs petites vitesses d'éthérification avec les alcools. L'éthérification en présence de l'acide acétique est caractérisée par la petitesse de la limite. L'éthérification intérieure n'a pas lieu pour les phénols-acides tertiaires.

II.

En considérant les résultats ainsi énoncés, on remarque que, dans les alcools comme dans les acides, aux variations de la composition de ces composés correspondent les variations dans la marche de leur éthérification. Pour préciser les rapports entre la composition des alcools et des acides et les variations dans leur éthérification, ainsi que pour montrer la plus parfaite analogie existant à ce point de vue entre les alcools et les acides, jetons un coup d'œil sur la formation de ces composés en partant des plus simples d'entre eux. Les alcools dérivent de l'alcool méthylique $CH^3(HO)$ par la substitution des atomes d'hydrogène par les groupes hydrocarbonés : la substitution primaire

donne les alcools primaires $RCH^2(HO)$; la substitution secondaire de deux atomes d'hydrogène donne les alcools secondaires $R^2CH(HO)$; les alcools tertiaires $R^3C(HO)$ se forment par la substitution tertiaire de l'hydrogène dans l'alcool méthylique. De même, en partant de l'acide formique, par la substitution de l'hydrogène, on obtient, en premier lieu, l'acide acétique $CH^3(CO^2H)$, lequel engendre les acides monobasiques primaires $RCH^2(CO^2H)$, secondaires $R^2CH(CO^2H)$ et tertiaires $R^3C(CO^2H)$, par la substitution correspondante des atomes d'hydrogène par des groupes hydrocarbonés. Ainsi l'alcool méthylique et l'acide formique ou l'acide acétique sont des composés que nous pouvons transformer par des substitutions systématiques réciproquement dans tous les alcools et dans tous les acides.

En étudiant les effets de l'éthérification de ces diverses substitutions [1] que nous trouvons, l'éthérification de l'alcool méthylique se distingue de tous les autres alcools par la grandeur de sa vitesse initiale et de sa limite. La substitution de l'hydrogène de l'alcool méthylique par les groupes hydrocarbonés diminue la vitesse ainsi que la limite de l'éthérification. Pour préciser ces relations, prenons les données de l'éthérification du système méthylacétique (55,59 pour la vitesse et 69,59 pour la limite) à 80 pour la vitesse et à 100 pour la limite. En ramenant les données de l'éthérification des autres alcools à cette

---

[1] Je traite ces questions *in extenso* dans les trois Mémoires parus dans le *Journal de la Société physico-chimique russe* sous les titres suivants : 1° *Essai de détermination de la valeur chimique des composants des alcools* (*J. de la Soc. physico-chimique russe*, t. XIII, p. 59 et 299); 2° *Essai de détermination de la valeur chimique des composants des acides* (même Recueil, t. XIV); 3° *Sur l'influence du poids moléculaire des homologues dans les réactions dites incomplètes* (même Recueil, t. XIV, p. 19). La traduction allemande paraît dans le *Journal für praktische Chemie* de M. Kalbe (la première a paru dans le t. XXIV, p. 49, et t. XXV, p. 193; la troisième, t. XXV, p. 263.

unité, nous pourrons préciser l'influence de la substitution de l'hydrogène de l'alcool méthylique par les divers groupes hydrocarbonés. Considérons quelques alcools primaires :

	Coefficient de combinaison.	
	Vitesse.	Limite.
Alcool méthylique H, $CH^2(HO)$	80	100
Alcool éthylique CH^3, $CH^2(HO)$	67,3	95,6
Alcool propylique C^2H^5, $CH^2(HO)$	66,9	96,0
Alcool allylique C^2H^3, $CH^2(HO)$	51,9	85,3
Alcool benzylique C^6H^5, $CH^2(HO)$	54,6	87,3

Ces nombres nous montrent l'aptitude de ces alcools à former des éthers : c'est pourquoi je nomme ces données les *coefficients* de combinaison. Les alcools primaires ont les plus grands coefficients de combinaison entre tous les alcools. Le coefficient diminue à mesure que les alcools s'éloignent de la série saturée; la cause en est dans la nature du groupe hydrocarboné qui, en se substituant à l'hydrogène de l'alcool méthylique, diminue son aptitude à s'éthérifier. En comparant les divers alcools avec l'alcool méthylique, nous pouvons exprimer par des nombres ce rapport entre l'influence de l'hydrogène et les divers groupes hydrocarbonés. Je nomme ce rapport la *valeur chimique* ou la *valeur d'éthérification* de ces divers groupes. C'est ainsi que le Tableau que nous donnons indique les valeurs chimiques des groupes suivants :

	Valeur chimique.	
	Vitesse.	Limite.
Méthyle, CH^3	−12,7	− 4,4
Éthyle, C^2H^5	−13,1	− 4,0
Vinyle, C^2H^3	−28,1	−14,1
Phényle, C^6H^5	−25,2	−12,7

La valeur chimique de ces divers groupes est exprimée

par la décroissance des nombres de molécules de l'éther formé : ainsi le groupe CH^3, en se substituant à l'hydrogène, produit une diminution de $12^{mol},7$ dans la vitesse et de $4^{mol},4$ dans la limite. C'est pourquoi les valeurs chimiques sont accompagnées du signe —.

Ces considérations montrent que l'hydrogène, par rapport à l'éthérification des alcools, joue un rôle capital en augmentant la faculté des alcools à former des éthers. Si la déduction concernant le rôle de l'hydrogène est vraie, on a comme conséquence que, en substituant par des radicaux alcooliques deux atomes de l'hydrogène dans l'alcool méthylique, les alcools secondaires résultants doivent montrer moins d'aptitude à former des éthers, en comparaison avec les alcools primaires. C'est précisément ce qui a lieu.

Considérons quelques coefficients de combinaison des alcools secondaires :

	Coefficients de combinaison.	
	Vitesse.	Limite.
Diméthylcarbinol $(CH^3)^2, CH(HO)$...	38,2	86,9
Diéthylcarbinol $(C^2H^5)^2, CH(HO)$...	24,3	84,2
Diallylcarbinol $(C^3H^5)^2, CH(HO)$...	15,2	72,0

Les coefficients de combinaison des alcools secondaires sont plus petits que ceux des alcools primaires, par rapport à la vitesse, ainsi que par rapport à la limite. La cause en est la présence des deux groupes hydrocarbonés. Nous pourrons préciser le caractère de cette diminution de la vitesse et de la limite, en déterminant la valeur chimique des groupes hydrocarbonés des alcools secondaires :

	Valeur chimique.	
	Vitesse.	Limite.
$2CH^3$	—41,7	—13,1
$2C^2H^5$	—55,7	—15,8

La valeur chimique de chaque groupe étant la moitié, on

a pour la valeur chimique de CH^3 dans les alcools secondaires : — 20,8 pour la vitesse et — 6,5 pour la limite.

La valeur chimique du groupe C^2H^5 dans les alcools secondaires est de — 27,8 pour la vitesse et de — 7,9 pour la limite de l'éthérification. En comparant ces nombres à ceux obtenus pour la valeur chimique des mêmes groupes dans les alcools primaires (*voir* la page précédente), on voit que la décroissance de la vitesse et de la limite est beaucoup plus grande pour la valeur chimique de ces groupes dans les alcools secondaires. La substitution secondaire de l'hydrogène de l'alcool méthylique par des groupes hydrocarbonés est plus défavorable pour l'éthérification de l'alcool résultant que la substitution primaire.

Un fait bien intéressant découle de l'étude de la valeur chimique des groupes hydrocarbonés dans les alcools secondaires, c'est l'égalité de la valeur chimique de ces groupes dans les divers alcools secondaires. La démonstration de ce fait se trouve dans mes Mémoires indiqués plus haut.

Les alcools tertiaires confirment les déductions tirées de l'étude des alcools précédents quant au rôle de l'hydrogène dans les alcools. La substitution tertiaire de l'hydrogène de l'alcool méthylique déprime tellement l'éthérification que les alcools tertiaires et les phénols ne montrent que des vitesses et des limites de l'éthérification très basses. La valeur chimique des groupes hydrocarbonés nous montre une décroissance encore plus considérable que dans les alcools secondaires, comme le montre le Tableau suivant pour le groupe CH^3.

	Valeur chimique.	
	Vitesse.	Limite.
CH^3 (alcools primaires)......	—12,6	— 4,4
$2CH^3$ (alcools secondaires)...	—41,7	—13,1
$3CH^3$ (alcools tertiaires)......	—78	?

Nous avons essayé de montrer dans les lignes précédentes que l'influence de divers modes d'isomérie, de leur composition, etc., dans les alcools peut être mesurée par la diminution du nombre de molécules d'éther formé. Il va sans dire que, à mesure que les données de l'éthérification pour les alcools augmenteront, on pourra systématiquement classer, par conséquent prédire et calculer, ces divers changements dans la composition et l'isomérie des alcools par la mesure de la valeur chimique et du coefficient de combinaison des alcools. Un autre fait capital se dégage de cette étude, c'est que l'influence du même groupe hydrocarboné varie selon l'ordre dans lequel la substitution procède. Ces lignes contiennent toute une théorie de l'isomérie des alcools. Il paraîtrait qu'une théorie pareille pourrait être applicable à tous les composés organiques, car l'étude de l'isomérie des acides organiques, à laquelle nous allons procéder, nous donne les mêmes résultats que l'étude des alcools.

La composition des acides organiques ainsi que les données d'éthérification des systèmes isobutyliques seront comparées à celles de l'acide formique : par conséquent nous traiterons les mêmes questions et dans le même ordre que nous l'avons fait pour les alcools. Posons la vitesse et la limite de l'éthérification de l'acide formique égale à 100, et réduisons les données pour les autres acides à cette unité. Voici ces données pour quelques acides primaires :

	Coefficients de combinaison.	
	Vitesse.	Limite.
Acide formique, $H(CO^2H)$	100	100
Acide acétique, $CH^3(CO^2H)$	71,9	104,8
Acide propionique $(CH^3)CH^2(CO^2H)$	66,7	106,9
Acide butyrique $(C^2H^5)CH^2(CO^2H)$	52,9	108,2
Acide phénylacétique $(C^6H^5)CH^2(CO^2H)$ ..	79,1	115

Comme pour les alcools, les chiffres de ce Tableau mon-

trent l'aptitude de ces acides à former les éthers : ce sont les coefficients de combinaison de ces acides. Les coefficients de combinaison des acides primaires se distinguent de ceux des autres acides par leur grandeur, ainsi que par les accroissements des limites les plus petites. Par rapport à l'acide formique, les autres acides montrent des vitesses plus petites et des limites plus élevées. Le fait est dû à l'influence de la substitution de l'hydrogène de l'acide formique par les groupes hydrocarbonés. La valeur chimique des groupes contenus dans les acides indiqués est la suivante :

	Valeur chimique.	
	Vitesse.	Limite.
CH^3	$-28,1$	$+4,8$
$(CH^3)CH^2$	$-33,3$	$+6,9$
$(C^2H^5)CH^2$	$-46,1$	$+8,2$
$(C^6H^5)CH^2$	$-20,9$	$+15,0$

La valeur chimique de ces groupes est caractérisée par la décroissance de la vitesse (signe —) et par l'augmentation de la limite de l'éthérification (signe +). En comparant ce résultat avec l'effet de la substitution de l'hydrogène par les groupes hydrocarbonés, dans les alcools dans lesquels il produit un abaissement de la limite, nous voyons que dans les acides, au contraire, cette substitution fait monter la limite. Ce fait provient du rôle différent de l'hydrogène dans les alcools et dans les acides. Dans les alcools, l'hydrogène augmente la limite de l'éthérification, par contre les groupes hydrocarbonés la dépriment; dans les acides, l'hydrogène diminue l'acidité et la limite; par contre, les groupes hydrocarbonés la font accroître. Le rapport entre l'action de l'hydrogène et des groupes hydrocarbonés est le même. L'influence de la composition du groupe hydrocarboné se dessine nettement; comme on devait s'y attendre, le rapport du carbone à l'hydrogène augmentant, la limite s'accroît.

Dans les acides secondaires et tertiaires nous trouvons la confirmation de ces déductions. Voici les coefficients de combinaison de quelques acides secondaires et tertiaires :

Acides secondaires.

	Coefficients de combinaison. Vitesse.	Limite.
Acide diméthylacétique $(CH^3)^2CH(CO^2H)$....	43,4	108,2
Acide cinnamique $(C^6H^5)CH, CH(CO^2H)$....	18,7	116,3

Acides tertiaires.

	Coefficients de combinaison. Vitesse.	Limite.
Acide triméthylacétique $(CH^3)^3C(CO^2H)$....	11,8	113,1
Acide benzoïque $(C^5H^5)C(CO^2H)$..........	13,9	112,9
Acide paratoluylique $(C^5H^4CH^3)C(CO^2H)$...	10,7	119,1

Ainsi, à mesure que s'accomplit la substitution de l'hydrogène dans l'acide acétique par des groupes hydrocarbonés, nous voyons la vitesse de l'éthérification diminuer et la limite augmenter. Ces faits montrent une parfaite analogie avec ceux observés dans l'étude des alcools, par rapport à l'influence de l'isomérie des groupes hydrocarbonés sur l'éthérification des acides. Nous montrerons que cette analogie est plus étroite encore en indiquant que dans les acides, de même que dans les alcools, non seulement l'isomérie et la composition des groupes hydrocarbonés exercent une influence, mais encore l'ordre dans lequel procède la substitution de l'hydrogène par ces divers groupes.

Pour évaluer l'influence de la substitution primaire, secondaire et tertiaire de l'hydrogène par le groupe CH^3, comparons les données d'éthérification de l'acide acétique $CH^3(CO^2H)$ avec celles des acides propionique

$$(CH^3)CH^2(CO^2H),$$

diméthylacétique $(CH^3)^2 CH(CO^2H)$ et triméthylacétique $(CH^3)^3 C(CO^2H)$. En prenant les nombres des Tableaux donnés, nous trouvons, pour la valeur chimique des groupes CH^3 dans les substitutions primaire, secondaire et tertiaire, les nombres du Tableau suivant :

	Valeur chimique.	
	Vitesse.	Limite.
CH^3 (acide primaire).......	— 5,2	+2,1
$2CH^3$ (acide secondaire)....	—28,5	+3,4
$3CH^3$ (acide tertiaire)......	—60,1	+8,3

De même que dans les alcools, la substitution tertiaire de l'hydrogène par les groupes hydrocarbonés exerce une plus grande influence, par rapport aux substitutions secondaire ou primaire.

Ce court extrait de nos Mémoires sur la valeur chimique des composants des alcools et des acides doit montrer :

1° Qu'on peut mesurer l'effet de la substitution de l'hydrogène par les groupes hydrocarbonés ;

2° Que l'effet de cette substitution est le même dans les alcools et les acides par rapport à l'hydrogène substitué de ces composés.

Ainsi en partant de l'alcool méthylique $CH^3(HO)$, et en étudiant la formation des divers alcools, ou bien en partant de l'acide acétique $CH^3(CO^2H)$ et étudiant la formation des acides, nous arrivons à des règles qui sont applicables dans les deux cas. Il me semble que ce résultat est d'une grande importance. J'ai commencé l'étude de la formation des amides et des anilides, dans le but de démontrer l'uniformité des règles qui régissent la formation des composés organiques et je remets une discussion plus approfondie de ces vues jusqu'au moment où les expériences commencées seront plus avancées.

III.

Ayant examiné l'influence de l'isomérie des groupes hydrocarbonés, celle de l'ordre dans lequel s'effectuent leur substitution à l'hydrogène, ainsi que celle de leur composition, il nous reste à considérer l'influence qu'exerce le poids moléculaire des alcools et des acides sur leur éthérification. L'effet dû à cette cause est bien petit. Il ne se fait sentir qu'en éliminant l'influence des autres causes, en les faisant identiques. Pour les séries homologues, de structure analogue, l'influence du poids moléculaire s'annonce par des régularités très simples. Nous les développerons par rapport aux limites des systèmes acétiques des alcools primaires normaux, ainsi que pour les systèmes isobutyliques des acides primaires et de structure normale.

Les limites centésimales (montrant la quantité d'alcool et d'acide éthérifié pour 100 parties de ces composés) qui étaient exclusivement employées pour exprimer les données expérimentales ne présentent pas de simples régularités, qui se dénoncent de suite quand on consulte les limites pondérales. Je nomme *limite pondérale* la limite rapportée au poids moléculaire soit de l'alcool, soit de l'acide du système; à chaque limite centésimale correspondent, par conséquent, deux limites pondérales du même système. La limite centésimale du système éthylacétique étant 66,57, les deux limites pondérales seront les suivantes :

$$\text{Limite pondérale de l'alcool éthylique} = 30{,}62 = \frac{66{,}57 \times 46}{100}$$

$$\text{» de l'acide acétique} = 39{,}94 = \frac{66{,}57 \times 60}{100}.$$

Ces deux limites pondérales peuvent être converties dans la même limite centésimale.

Les limites pondérales des acides monobasiques primaires dans leurs systèmes isobutyliques sont régies par la loi des homologues et montrent une différence homologique constante de 10,29. Ces limites peuvent être calculées d'après la limite pondérale du premier nombre, de l'acide acétique, d'après la formule

$$40,42\ (n-2).\ 10,29,$$

n étant le nombre d'atomes de carbone dans l'acide. Dans le Tableau suivant nous donnons les limites pondérales calculées d'après la formule, ainsi que celles obtenues par l'expérience.

	Limites pondérales des acides dans les systèmes isobutyliques.	
	Calcul.	Expérience.
Acide acétique............	40,42	40,42
Acide propionique...	51,71	50,83
Acide butyrique norm......	61,00	61,17
Acide valérique norm......	71,29	»
Acide capronique norm.. ..	81,58	80,98
Acide heptylique norm.....	91,87	»
Acide caprylique norm.....	102,16	102,05

La concordance des limites pondérales calculées et observées permet de prévoir les limites des membres de la série non étudiés. C'est ainsi que nous avons donné les limites pour les acides valérique et heptylique normaux, avec lesquels l'expérience n'a pas été exécutée. Convertissons ces limites pondérales en limites centésimales pour mieux apprécier les différences entre les nombres calculés et observés.

	Limites centésimales des systèmes isobutyliques.	
	Calcul.	Expérience.
Acide acétique...........	67,38	67,38
Acide propionique.........	68,52	68,70
Acide butyrique normal....	69,32	69,52
Acide valérique normal.....	69,89	»
Acide capronique normal....	70,33	69,81
Acide heptylique normal....	70,67	»
Acide caprylique normal...	70,95	70,87

Les divergences entre les limites calculées et observées ne dépassent pas les erreurs d'observation.

Dans mon Mémoire détaillé, je montre que, dans les systèmes éthyliques de ces mêmes acides, les limites pondérales des acides suivent la même loi et montrent la même différence homologique de 10,29, et je conclus que cette différence sera la même pour les autres systèmes de ces acides et des alcools primaires. En considérant, d'autre part, les différences des limites centésimales, on voit qu'elles sont régies par une loi plus compliquée; la différence entre les limites pondérales étant constante, les limites centésimales doivent présenter une différence plus grande pour les acides, dont le poids moléculaire est plus petit que pour ceux dont le poids moléculaire est plus grand. C'est ce que montre le Tableau donné plus haut. Les différences entre les limites centésimales des systèmes isobutyliques sont les suivantes :

1,14, 0,80, 0,57, 0,44, 0,34, 0,28.

Ces différences se rapprochant de zéro montrent que, à partir d'un certain membre dans la série des acides homologues, la limite centésimale sera la même.

L'influence du poids moléculaire sur l'éthérification des alcools primaires normaux donne lieu aux mêmes

remarques. Les limites pondérales des alcools dans les systèmes acétiques suivent la loi des homologues et sont représentées par la formule :

$$30,62 + (n - 2)\,9,62,$$

n étant le nombre des atomes de carbone dans l'alcool, et 9,62 étant la différence homologique.

	Limites pondérales des alcools dans les systèmes acétiques.	
	Calcul.	Expérience.
Alcool étylique	30,62	30,62
Alcool propylique	40,24	40,11
Alcool butylique	49,86	49,86

Une concordance pareille se retrouve entre les limites centésimales des systèmes acétiques des alcools normaux calculés et observés.

	Limites centésimales des systèmes acétiques.	
	Calcul.	Expérience.
Alcool éthylique	66,57	66,57
Alcool propylique	67,06	66,85
Alcool butylique	67,38	67,38

Les différences entre les limites centésimales, diminuant à mesure que le poids moléculaire de l'alcool augmente, font présumer que la série des alcools, comme la série des acides, à partir d'un certain membre, donnera des limites identiques (en systèmes homogènes).

Les systèmes propionique, butyrique et autres des alcools primaires donnent lieu aux mêmes remarques; ils montrent tous une différence homologique des limites pondérales constantes, mais cette différence varie quelque peu.

Dans les systèmes acétiques, elle est 9,62; dans les systèmes propioniques, 9,72; dans les systèmes butyriques, 9,82; etc.

En connaissant les lois qui régissent les changements de la limite dans les systèmes des alcools primaires et des acides primaires, on pourra, par conséquent, calculer ces limites pour tous les alcools et tous les acides. Les expériences vont jusqu'aux alcools et acides, avec 8 atomes de carbone, et nous sommes déjà bien près de la limite centésimale constante de l'éthérification. Les règles, pour effectuer ces calculs, sont exposées dans le Mémoire détaillé.

Dans le cas des alcools primaires, les vitesses pondérales des alcools (rapportées à leur poids moléculaire), dans les systèmes acétiques, suivent la même loi. Les vitesses initiales pondérales des systèmes acétiques des alcools primaires peuvent être calculées à l'aide de la formule suivante, la différence homologique étant 6,52 :

$$21,52 + (n - 2)\,6,52.$$

	Vitesses initiales pondérales des alcools dans les systèmes acétiques.	
	Calcul.	Expérience.
Alcool éthylique..........	21,52	21,52
Alcool propylique.........	28,05	27,90
Alcool butylique normal....	34,58	34,66
Alcool octylique normal.....	60,70	60,54

Non seulement la vitesse initiale, mais toute la marche de l'éthérification de ces alcools, tant que les systèmes restent homogènes, offrent la même régularité. Soit que nous prenions les observations après deux heures, quatre heures, etc., toujours nous trouvons une différence constante des vitesses pondérales.

Je ne pouvais penser que les régularités observées dans

les séries des alcools et des acides primaires normaux fussent exceptionnelles; au contraire, je ne doute pas que, dans les autres séries des alcools et des acides, l'étude de l'influence du poids moléculaire montrerait des régularités analogues à celles observées dans la série saturée normale.

Un fait mérite de fixer encore une fois l'attention, c'est l'extension de la loi des homologues; non seulement dans les réactions complètes, mais aussi dans les réactions incomplètes ou limitées par une réaction inverse, les poids pondéraux des membres de la série homologique, prenant part à la réaction, obéissent aux lois des homologues.

IV.

Passons maintenant aux applications des lois qui régissent la formation des éthers pour résoudre les différents problèmes concernant l'isomérie des alcools et des acides.

La plus importante de ces applications est la nouvelle méthode de déterminer l'isomérie des alcools et des acides à l'aide de leurs données d'éthérification. Cette méthode est basée sur l'observation que les divers modes d'isomérie des alcools et des acides, comme nous avons vu, peuvent être caractérisés par le coefficient de combinaison, c'est-à-dire par la vitesse et la limite de l'éthérification. Ce fait étant constaté, on peut, par la détermination de la vitesse et de la limite de l'éthérification, déterminer l'isomérie des alcools et des acides.

Pour déterminer l'isomérie d'un alcool, on l'éthérifie avec de l'acide acétique à 155°, en observant les conditions indiquées dans le premier Chapitre de ce travail. Ayant obtenu les données nécessaires, on n'a qu'à les comparer avec les données par les alcools étudiés, pour pouvoir indiquer le groupe des alcools isomères, auquel

appartient celui dont l'isomérie est à déterminer. Les alcools primaires, saturés par exemple, ont une vitesse d'environ 47 pour 100 et la limite vers 67 pour 100; les alcools saturés secondaires montrent une vitesse égale à environ 20 pour 100 et la limite vers 60 pour 100; les alcools tertiaires n'ont qu'une vitesse et une limite fort petites. En classant les alcools dans des tableaux selon les données de l'éthérification, il est facile d'indiquer le groupe des alcools isomères, auquel appartient celui dont l'isomérie est étudiée. Dans des conditions avantageuses, la méthode peut être appliquée, non seulement à la détermination de la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool, mais aussi le mode d'isomérie des radicaux hydrocarbonés. Un exemple précisera la méthode. Étant donné le menthol $C^{10}H^{20}O$, il s'agit de déterminer son mode d'isomérie? Le système menthol-acétique a pour vitesse 15,29 et pour limite 61 pour 100. L'alcool appartient à la série $C^nH^{n2}O$, pour laquelle nous avons les données suivantes :

	Vitesse.	Limite.
Alcool primaire : alcool allylique...	35,72	59,41
Alcool secondaire : alcool éthylvinylcarbinol......................	14,85	52,25

Le menthol, dont les données se rapprochent de celles de l'éthylvinylcarbinol, est un alcool secondaire ([1]).

La détermination de l'isomérie des acides est effectuée en les éthérifiant avec l'alcool isobutylique et en comparant les données obtenues, pour la vitesse et la limite d'éthérification, avec celles des acides étudiés. La nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'acide se déclare

---

([1]) Pour les détails, consultez mon *Manuel pour déterminer l'isomérie des alcools et des acides à l'aide de leurs données d'éthérification* (*Journal de la Soc. phys. chimique russe*, t. XIII, p. 581, et *Journal für praktische Chemie*, t. XXVI, p. 103).

principalement dans la vitesse d'éthérification. Prenons, comme exemple, la détermination de l'isomérie, de l'acide hydrosorbique, dont les données de l'éthérification sont 43,0 pour la vitesse et 70,83 pour la limite. Cet acide appartenant à la série $C^nH^{n-2}O^2$ est un acide primaire, parce que les acides étudiés de cette série présentent les données suivantes :

	Vitesse.	Limite.
Acide secondaire : acide crotonique.	12,12	72,12
Acide tertiaire : acide éthylcrotonique	2,97	69,29

Quelques exemples de la détermination de l'isomérie des acides polybasiques sont cités dans la septième Partie de ce Mémoire.

La méthode proposée, pour la détermination de l'isomérie des alcools et des acides, offre plusieurs avantages : elle ne demande que fort peu de matière ; elle peut être appliquée aux alcools saturés, ainsi que non saturés, dans lequel cas la méthode ordinaire (méthode d'oxydation) ne donne pas de résultats ; pour les acides, la méthode nouvelle donne de prompts résultats, tandis que dans la méthode ordinaire on ne peut déterminer l'isomérie que par la synthèse des acides. Je me borne à ces courtes indications, ayant donné ailleurs la description et la discussion détaillée de cette méthode.

Ayant indiqué l'application la plus importante de la formation des éthers composés, notons quelques autres cas où la même réaction peut servir à résoudre quelques problèmes concernant la constitution des alcools et des acides. C'est principalement l'addition de l'hydrogène aux corps non saturés qui peut être poursuivie nettement. Il y a quelques années, la marche de l'addition de l'hydrogène aux composés dits aromatiques intéressait fort les chimistes ; mais, faisant des théories, on manquait de

méthode expérimentale pour les résoudre. Nous avons montré que l'éthérification de l'acide hydrophtalique (p. 92) montre l'ordre dans lequel les atomes d'hydrogène se combinent à l'acide phtalique. On pourrait poursuivre la réaction de la même manière, jusqu'à l'acide hexahydrophtalique. La même méthode, appliquée à l'acide sorbique tertiaire et à sa transformation en acide hydrosorbique primaire, démontre la possibilité de l'addition paire de l'hydrogène à un seul atome de carbone et, par conséquent, démontre la nécessité d'admettre la présence du carbone diatomique dans les composés non saturés. Nous avons été amené aux mêmes déductions, quant à la présence du carbone diatomique, dans l'acide maléique et ses homologues, en discutant les données d'éthérification de ces acides (p. 87).

Outre ces problèmes d'un ordre très général, la pratique usuelle du laboratoire pourrait, dans plusieurs cas, avoir recours à l'éthérification. S'il s'agit de constater la formation d'alcools ou d'acides, isomères dans quelques réactions, ou bien la pureté des alcools et des acides obtenus ou employés, la méthode la plus simple est d'étudier leur éthérification.

RECHERCHES SUR LA COMPARAISON PHOTOMÉTRIQUE DES DIVERSES PARTIES D'UN MÊME SPECTRE;

PAR MM. J. MACÉ DE LÉPINAY ET NICATI.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

L'intérêt que peuvent présenter des recherches sur la comparaison photométrique de sources diversement colorées [Photométrie hétérochrome, selon l'heureuse expression de Brücke (2)] nous semble être double : au point de vue pratique et industriel, il est important, en effet, de connaître les méthodes qui peuvent permettre de comparer *correctement* les pouvoirs éclairants des diverses sources employées concurremment aujourd'hui, les unes jaunes (lampes à huile, becs de gaz, lumière électrique par incandescence), les autres plus ou moins teintées de bleu, comme l'arc électrique. Au point de vue physiologique, de pareilles études nous fourniront des indications précieuses sur le mécanisme de la vision des couleurs, et en particulier sur les causes du daltonisme. C'est ce qui ressort des expériences faites par nous, il y a deux ans (3), récemment contrôlées par les recherches de M. Van der Weijde (4).

(1) *Voir* les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, novembre 1881. Toutes les recherches qui font l'objet du travail actuel ont été effectuées dans l'une des salles de l'Observatoire de Marseille, gracieusement mise à notre disposition par M. Stéphan, directeur. Nous sommes heureux de lui en témoigner de nouveau toute notre reconnaissance.

(2) *Ueber einige Consequenzen der Young-Helmholtz'schen Theorie* (*Sitzb. der K. Akademie der Wissensch. in Wien*, t. LXXXIV, p. 425; 1881).

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 27 décembre 1880.

(4) *Methodisch Onderzoek der Kleurstelsels van Kleurblinden*, p. 8 (Utrecht, 1882).

L'importance physiologique de ces études se conçoit d'elle-même. Comparer en effet, au point de vue de leurs intensités relatives, deux sources de couleurs différentes, revient nécessairement à comparer, au point de vue de leurs intensités, des impressions sur l'organe visuel de nature essentiellement différente. Le problème de la photométrie des couleurs appartient donc au domaine de l'Optique physiologique ([1]).

Ces mêmes considérations nous permettent de nous expliquer toutes les difficultés que l'on rencontre dans les expériences photométriques de ce genre. Les unes sont générales, les autres dépendent uniquement de la méthode photométrique particulière que l'on adopte, mais toutes ont leur origine dans les propriétés physiologiques de notre organe visuel.

Passer en revue ces difficultés, étudier les lois qui les régissent, en déduire enfin les conditions exactes dans lesquelles on doit se placer pour obtenir des nombres ayant une signification précise, telles sont les questions que l'on doit envisager avant tout. Tel est, en effet, le but que nous nous sommes proposé d'atteindre dans notre premier Mémoire, et que nous poursuivons encore dans le travail actuel ([2]).

([1]) HELMHOLTZ, *Optique physiologique*, p. 328 (424).

([2]) Pour cette étude, l'emploi des lumières spectrales était nécessaire, car c'est dans ce cas seulement que nous pouvions espérer trouver des lois simples. Mais nous tenons à faire remarquer dès à présent que, à notre avis, il ne faut en aucune manière envisager les nombres que nous obtiendrons dans chaque cas pour la distribution de la lumière dans le spectre solaire, comme ayant une signification absolue. Ces nombres sont soumis, dans une trop grande proportion, à l'influence de l'absorption par les prismes et lentilles, et à celle de la nature du miroir réflecteur. Il est évident, par exemple, qu'en substituant un miroir métallique au miroir en verre étamé qui nous a servi, les lois de la distribution apparente de la lumière dans le spectre auraient été altérées. Ce n'est donc pas aux nombres obtenus dans chaque cas particulier que nous devrons nous attacher, mais uniquement à la comparaison des nombres obtenus avec le

CHAPITRE PREMIER.

DÉFINITIONS.

I. Toute méthode photométrique repose sur la possibilité d'apprécier l'égalité d'éclairage de deux surfaces éclairées, l'une par la première, l'autre par la seconde des deux sources lumineuses étudiées (¹).

Une pareille appréciation semble à première vue impossible, du moment que les sources sont de couleurs différentes, et elle semblera telle à quiconque n'en aura pas fait l'essai. Elle est possible cependant, et cela de deux manières distinctes, en prenant comme point de départ deux fonctions de l'œil bien différentes, qui nous semblent correspondre assez exactement aux deux expressions *voir* et *distinguer*.

« Si nous faisons tomber sur une page imprimée de la lumière de couleur quelconque et d'intensité de plus en plus faible, on éprouve pour la lire une difficulté croissante, et l'observateur, pour distinguer les caractères, doit se rapprocher de plus en plus de l'objet. C'est ce qu'on exprime en disant que l'*acuité visuelle diminue avec l'intensité de l'éclairage*.

» C'est là un fait intimement lié à l'intensité de l'éclairage, c'est-à-dire plus exactement à l'intensité de lumière perçue par l'œil.

» *Nous pourrons donc considérer deux quantités de lumière comme égales entre elles lorsque, éclairant un même objet incolore* (c'est-à-dire noir sur fond blanc), *placé toujours à la même distance du même observateur, elles lui en font percevoir les détails avec la même netteté*, ou,

---

même appareil, dans des conditions différentes. C'est de cette comparaison que ressortiront les lois que nous croyons avoir établies.

(¹) *Voir* la discussion complète, Chap. II et III de notre premier Mémoire.

en d'autres termes, *lorsqu'elles ramènent l'acuité visuelle à la même valeur.* »

Telle est la méthode qui, imaginée par Celsius, employée par Herschel ([1]) et par M. W. Siemens ([2]), a été appliquée par nous dans nos premières recherches. Nous avons été heureux de la voir reprendre quelques mois plus tard ([3]) par MM. Crova et Lagarde qui, comme nous l'avions fait nous-mêmes, ont cherché à déterminer la distribution de la lumière dans le spectre solaire.

Le second point de vue auquel on peut se placer est le suivant : au moyen de l'un des photomètres ordinairement employés pour la comparaison de sources de même couleur, nous pourrons obtenir deux plages voisines éclairées, l'une exclusivement par l'une des deux sources, l'autre exclusivement par l'autre. *L'expérience démontre que, quelque différentes que soient les colorations de ces deux plages contiguës, pourvu qu'elles soient assez petites, l'œil peut apprécier avec une certaine exactitude le moment où ces deux plages paraissent être également éclairées, ou, en d'autres termes, le moment où elles présentent même clarté.*

Cette méthode photométrique semble à première vue impraticable ; il est loin cependant d'en être ainsi. Fraunhofer, qui l'a employée le premier pour l'étude du spectre ([4]), a pu obtenir des moyennes assez exactes, comme nous le verrons ; si, dans ses diverses séries d'expériences, il a trouvé des nombres assez discordants, cela tient à ce qu'il ne s'est pas placé dans les conditions les plus favorables, conditions que nous indiquerons plus loin. Depuis, Helmholtz ([5]),

---

([1]) *Physique* de Daguin, t. IV, p. 248.

([2]) *Wiedemann's Annalen der Physik,* t. II, p. 521.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 5 décembre 1881, et *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 162 ; 1882.

([4]) *Denkschriften der Bayerischen Akademie*, 1815.

([5]) *Optique physiologique*, p. 318 (421).

par une disposition semblable à la nôtre, O.-N. Rood (¹), au moyen d'un appareil fort différent, ont obtenu des résultats assez précis pour que, sans parler de nos propres recherches, on puisse considérer de pareilles mesures comme parfaitement licites et rationnelles.

Telle est la méthode que nous avons employée principalement dans les recherches qui font l'objet du travail actuel. L'étude que nous avons entreprise était nécessaire, puisque nous avons montré (²) que ces deux méthodes conduisent à des nombres notablement différents. C'est ce que nous démontrerons plus complètement dans le Chapitre VII.

II. Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de revenir en quelques mots sur les définitions de deux termes dont nous avons déjà fait usage dans notre premier Mémoire, et dont l'emploi, ainsi que nous l'avons montré alors, est indispensable.

Ainsi que le fait remarquer Helmholtz (³), si l'on compare, au point de vue de leurs pouvoirs éclairants, deux sources, jaune et bleue par exemple, le nombre que l'on obtient varie dans une proportion énorme selon les conditions de l'expérience. Si l'on a réglé ces deux sources de telle sorte qu'elles donnent d'une même tige opaque deux ombres de même clarté, puis qu'on éloigne les deux sources en même temps au double de leurs distances primitives, l'égalité de clarté cesse, l'ombre bleue devenant plus éclairée que l'ombre jaune. L'inverse se produit si l'on rapproche, au contraire, l'une et l'autre source à la moitié de leurs distances primitives.

Tel est le phénomène capital que nous avons trouvé commode de désigner sous le nom de *phénomène de Pur-*

(¹) *American Journal of Science*, 1878, p. 81, et *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 215.

(²) Chap. III du premier Mémoire, note.

(³) *Optique physiologique*, p. 419 et suivantes de la traduction.

kinje ([1]), dénomination que nous conserverons dans la suite.

Il est bien évident dès lors que dire qu'une source bleue est tant de fois plus intense qu'une source jaune n'a plus aucune signification, puisque le nombre qui exprimerait l'intensité relative de ces deux sources varie avec les circonstances de l'expérience de comparaison.

Pour éviter toute confusion, et surtout pour éviter l'emploi de termes dont le sens serait nécessairement mal défini, nous substituerons, comme nous l'avons déjà fait, à l'emploi de l'expression *intensité*, celui de *coefficient d'égale clarté* ([2]).

Soit un spectre dans lequel la clarté maximum a une valeur donnée : *nous appelons coefficient d'égale clarté, pour une région donnée du spectre, le nombre qui exprime dans quelle proportion nous devons augmenter la quantité de lumière blanche productrice du spectre, pour obtenir la même clarté que celle que possédait primitivement la région la plus intense du spectre*. En d'autres termes, nous conviendrons de représenter par 1 le coefficient d'égale clarté relatif à la région la plus intense.

Chacun de ces coefficients a une signification parfaitement définie, si nous spécifions la valeur de cette clarté commune, au moyen de l'étalon Carcel, par exemple.

Nous réserverons exclusivement l'expression de *coefficients d'égale clarté* à ceux qui seront obtenus par la méthode des ombres égales. Les coefficients analogues, déduits de l'observation de l'acuité visuelle, conserveront le nom que nous avons déjà employé, de *coefficients d'égale acuité*.

([1]) *Zur Physiologie der Sinne*, t. II, p. 109.

([2]) Désignés dans notre précédent Mémoire sous le nom de *coefficients d'égale intensité*. La nouvelle dénomination que nous avons adoptée nous a semblé préférable à l'ancienne, comme rappelant beaucoup mieux la méthode expérimentale qui permet de les obtenir.

CHAPITRE III.

EXAMEN DES DIFFICULTÉS SPÉCIALES A LA RECHERCHE DES COEFFICIENTS D'ÉGALE CLARTÉ.

La méthode des ombres égales présente une série de difficultés spéciales, qui ne se rencontrent pas dans les expériences sur l'acuité visuelle. Elles proviennent, presque toutes, de ce fait que, dans ce cas, nous cherchons à estimer l'égalité de deux surfaces voisines vues simultanément, tandis que dans nos expériences sur l'acuité visuelle, l'appréciation de l'égalité reposait sur les résultats de deux expériences consécutives, faites chacune en éclairant l'écran par l'une seulement des deux lumières à comparer.

I. La première difficulté que l'on rencontre provient de ce que l'œil apprécie mal l'égalité d'éclairage de deux surfaces voisines diversement colorées. Cette difficulté, qui rend tout à fait incertaines les mesures faites au moyen du photomètre de Foucault, peut cependant être aisément vaincue si l'on remarque avec Aubert [1] que l'œil apprécie d'autant plus difficilement la coloration d'une surface que cette surface est plus petite. Il est évident, d'après cette loi, que nous aurons avantage à employer, ainsi que Helmholtz l'a fait dans les expériences que nous citions plus haut, le photomètre de Rumford, parce que, dans ce photomètre, les surfaces à comparer peuvent être réduites à de très petites dimensions.

C'est celui que nous avons adopté également, en le rendant plus sensible, d'après le même principe, en réduisant à $0^m,001$ le diamètre de la tige ombrante. Dans ces conditions, les écarts entre les nombres obtenus à des époques différentes sont restés voisins de $\frac{1}{30}$, sauf dans quelques cas défavorables, où ils ont dépassé un peu cette limite.

---

[1] *Optique physiologique* d'Aubert, p. 232.

II. La seconde difficulté est, il est vrai, plus apparente que réelle, mais il nous a paru nécessaire de l'étudier avec soin. Elle résulte de ce que, en produisant deux ombres colorées, on se place dans les conditions les plus favorables pour observer les phénomènes de contraste simultané : la lumière du jour, par exemple, comparée à celle d'une bougie, paraît fortement teintée de bleu. Helmholtz explique ce phénomène en l'attribuant, non à une altération dans la nature de la perception, mais à une erreur de jugement [1]. Si cette théorie est exacte, il est bien évident que le contraste simultané n'aura aucune influence sur les mesures d'intensité. En particulier, deux sources colorées, rouge et bleue, par exemple, amenées à être égales en clarté à une troisième (blanche), paraîtront égales entre elles si on les compare l'une à l'autre.

Mais il n'en serait très probablement plus de même si la théorie de Helmholtz se trouvait être inexacte, c'est-à-dire si le contraste simultané provenait d'une altération réelle dans la nature de la perception, nécessairement accompagnée d'une altération dans la quantité de lumière perçue. Dans cette hypothèse, en effet, on devrait trouver que deux quantités de lumière rouge et bleue, égales séparément à une troisième, ne sont pas en général égales entre elles, et cela parce que, dans les trois expériences successives de comparaison de ces lumières deux à deux, les phénomènes de contraste sont différents, et que, par conséquent, les altérations dans la sensation sont elles-mêmes différentes.

Dans le Tableau suivant, qui résume les expériences entreprises à ce sujet, nous représenterons par une lettre accentuée (R' pour le rouge) l'intensité apparente de l'une des sources colorées, déduite de sa comparaison avec l'autre source colorée; par la lettre non accentuée (R pour le rouge) son intensité déduite de sa comparaison avec la

[1] *Optique physiologique.*

source blanche, amenée au préalable à envoyer sur l'écran la même quantité de lumière que la seconde source colorée.

TABLEAU I.

Rouge et jaune......	$\frac{R'}{R} = 0,994$
Rouge et vert	$\frac{R'}{R} = 1,004$
Rouge et bleu	$\frac{R'}{R} = 1,022$
Jaune et vert.......	$\frac{J'}{J} = 1,017$
Jaune et bleu.......	$\frac{J'}{J} = 1,021$
Vert et bleu........	$\frac{V'}{V} = 1,029$

Chacun de ces nombres est la moyenne des résultats de quatre expériences. Aucun d'eux n'est égal à l'unité, mais les différences sont comprises dans les limites des erreurs possibles.

Deux conclusions nous semblent découler de ces expériences :

1° Les phénomènes de contraste simultané n'apportent aucune perturbation dans les expériences de comparaison de sources de couleurs différentes ;

2° Ce résultat concorde avec les conséquences de la théorie de Helmholtz.

III. Une troisième difficulté, qui, croyons-nous, n'avait pas encore été signalée jusqu'ici, se rencontre encore dans ces mesures. Elle semble intimement liée au fait bien connu que la région centrale de la rétine, c'est-à-dire celle qui sert exclusivement à la vision distincte, est teintée de jaune. Il en résulte que, pour les radiations bleues tout au moins, les parties tout à fait centrales de la rétine sont

beaucoup moins sensibles que les régions voisines. De là, comme Donders, puis Charpentier (¹) l'ont observé, une tache ou scotome central, que l'on observe facilement lorsqu'on regarde fixement la partie la plus réfrangible d'un spectre suffisamment large.

Dans nos expériences, l'influence de ce scotome central pour le bleu s'est fait sentir de la manière suivante : si l'on cherche à comparer deux ombres colorées, l'une verte par exemple, l'autre bleue, le résultat de la comparaison dépend essentiellement de l'étendue de la surface impressionnée de la rétine. Il dépend tout à la fois par conséquent de la grandeur des ombres (largeur et hauteur) et de la distance de l'observateur à l'écran sur lequel elles se dessinent.

Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène, nous l'étudierons en détail et nous montrerons dans quels cas cette difficulté disparaît complètement. Comme il est important toutefois d'en avoir dès à présent une idée parfaitement nette, nous indiquerons une méthode simple qui permet de l'observer, et il nous suffira à cet effet de décrire dans quelles conditions nous en avons constaté l'existence.

Les deux sources qui éclairaient la petite tige ombrante étaient, d'une part, une source jaune (lampe modérateur et verre jaune), d'autre part la lumière Drummond tamisée à travers une dissolution étendue de sulfate de cuivre ammoniacal. La tige ombrante avait 8^{mm} de haut sur 1^{mm} de large. Après avoir obtenu l'égalité aussi parfaite que possible des deux ombres, l'observateur étant à $0^{m},30$ de l'écran, il suffisait que l'observateur se rapprochât ou s'éloignât, pour que l'égalité de clarté cessât immédiatement. L'observateur se rapprochant, de manière à faire croître

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 1343.

l'étendue des images rétiniennes, l'ombre bleue devenait de beaucoup plus brillante que l'ombre jaune. L'observateur s'éloignant au contraire, ce qui revenait à diminuer l'étendue de ces images, l'ombre bleue devenait de beaucoup plus sombre que l'ombre jaune.

On voit d'après cela que le coefficient d'égale clarté d'une radiation bleue varie avec l'étendue d'une image rétinienne. Il augmente (le bleu s'assombrit) lorsque l'image rétinienne diminue, il diminue si l'image rétinienne augmente.

Il ne nous suffira donc pas, pour spécifier les conditions de chaque série d'expériences, d'indiquer quelle est la valeur de la clarté commune à laquelle nous ramenons toutes les radiations du spectre. Il nous faudra indiquer en outre, dans chaque cas, les dimensions des ombres, et la distance de l'observateur à l'écran.

CHAPITRE III.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil dont nous nous sommes servis est une modification de celui que nous avions précédemment employé (¹). Il devait nous permettre d'éclairer une tige opaque placée devant un petit écran blanc, tout à la fois par l'une quelconque des radiations spectrales et par une source auxiliaire dont la couleur pouvait être choisie arbitrairement. On devait pouvoir faire varier dans de notables proportions tout à la fois la quantité de lumière spectrale (en faisant varier la quantité de lumière blanche) et la quantité de lumière envoyée sur l'écran par la source auxiliaire, ce qui s'obtenait en faisant varier sa distance à l'écran.

I. L'appareil spectral se composait essentiellement d'un

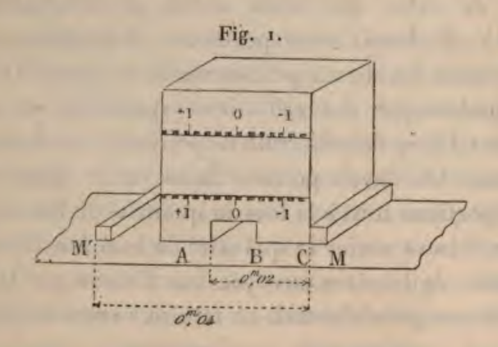
(¹) Premier Mémoire, Chap. IV.

porte-lumière à miroir étamé, fente, lentille et système de prismes. Ces trois derniers organes étaient constitués simplement par un spectroscope à deux prismes, dont on avait enlevé la lunette et allongé le collimateur de manière à obtenir un spectre pur, avec toutes ses raies principales, à environ $1^m,50$ de l'appareil. Le spectre obtenu présentait une longueur de $0^m,23$ entre les raies C et G, et se projetait sur une planchette placée verticalement, recouverte de velours noir, qui l'éteignait à peu près complètement.

Il était nécessaire de pouvoir vérifier chaque fois que le spectre obtenu avait toujours la même forme et la même étendue. On y parvenait grâce à la disposition suivante :

Immédiatement en avant de la planchette verticale dont on vient de parler lui était fixée une planchette horizontale d'égale longueur ($0^m,50$), soigneusement noircie. Cette planchette était partagée en une série de compartiments par des réglettes de bois M, M', de $0^m,003$ de côté sur $0^m,03$ de longueur. Les bords gauches de deux réglettes consécutives sont distants exactement de $0^m,04$ (*fig.* 1).

Fig. 1.



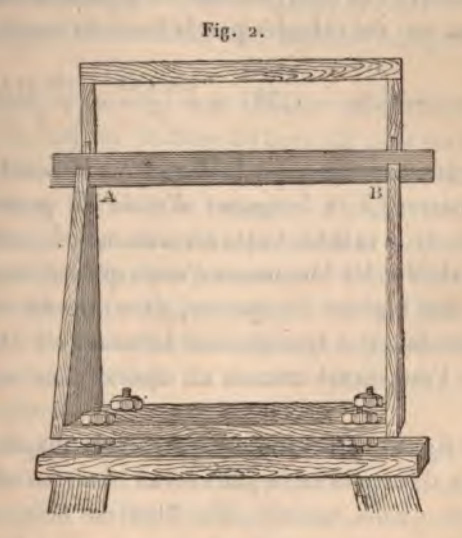
Immédiatement contre le bord gauche de chacune de ces réglettes pouvait être appuyé, comme l'indique la figure, un bloc cubique de bois de $0^m,03$ de côté, noirci sur ses

faces latérales. Ce bloc portait à la partie inférieure une entaille AB telle que la distance AC fût exactement de $0^m,02$. De cette manière, en disposant ce bloc cubique comme l'indique la figure, on pouvait l'introduire dans une série de régions du spectre distantes l'une de l'autre de $0^m,04$. D'autre part, on pouvait le transporter à cheval sur l'une quelconque des réglettes, de telle sorte que le bord A appuyât contre elle, ce qui permettait en réalité de le transporter en une série de régions du spectre distantes l'une de l'autre de $0^m,02$ seulement.

La face antérieure de ce bloc de bois, recouverte de papier blanc, et munie d'une double graduation en millimètres, permettait de voir les raies principales se peindre sur cette surface blanche et de constater avec quelles divisions de la double graduation elles coïncidaient.

La *fig.* 2 permet de se rendre compte aisément de la

Fig. 2.



disposition qui permettait de régler chaque fois, au moyen de quatre vis calantes, la hauteur et l'orientation de l'ap-

pareil récepteur du spectre, AB. Cette double planchette pouvait glisser à frottement dur dans les entailles A et B faites dans les montants verticaux qui la supportaient, et restait de la sorte parfaitement fixe après réglage.

Dans toutes nos expériences, les raies principales étaient ramenées à occuper toujours les mêmes positions qui étaient les suivantes (les compartiments sont numérotés de droite à gauche) :

Raies.	Régions du spectre.	Distances à la raie C observées.	Distances à la raie C calculées.
C........	2e comp. + 2,65 (c)	c	c
D........	3e comp. + 2,00	3,35	3,35
E........	4e comp. + 0,95	8,30	8,36
F........	6e comp. — 0,30	13,05	13,15
G........	8e comp. + 1,90	23,25	23,19

Les nombres qui figurent dans la quatrième colonne de ce Tableau ont été calculés par la formule empirique

$$(1) \qquad x = -6,80 - 1,58\lambda + \frac{13,278}{\lambda^2} + \frac{18,272}{\lambda^4}.$$

Dans cette formule, x est la distance à la raie C, estimée en centimètres, λ la longueur d'onde en prenant pour unité celle de la raie G. Cette formule nous servira tout à la fois à calculer les longueurs d'onde qui correspondent à chacune des régions du spectre, distantes de $0^m,02$ que l'on a étudiées, et à transformer les nombres obtenus en ceux que l'on aurait trouvés en opérant sur un spectre normal.

II. La *fig.* 3 suffit pour expliquer la disposition qui permettait d'introduire le petit écran blanc en telle région du spectre qu'on voulait. Un bloc de bois, identique comme forme et comme dimensions à celui de la *fig.* 1, noirci sur ses faces latérales, portait, collée sur la face antérieure, une feuille de papier recouverte d'une couche

épaisse, parfaitement mate et fréquemment renouvelée, de sulfate de baryte récemment précipité [1]. Pour limiter la hauteur des ombres, on recouvrait cette feuille blanche d'une feuille de papier d'un noir mat, qui présentait une ouverture centrale, rectangulaire, de $0^m,005$ de

Fig. 3.



largeur, sur une hauteur variable d'une expérience à l'autre. La tige ombrante de $0^m,001$ de diamètre pouvait glisser dans la rainure indiquée dans la figure, de telle sorte que l'on pût chaque fois amener les ombres comparées au contact.

Ajoutons que la rainure était dirigée normalement sur le milieu de la largeur du bloc de bois, de telle sorte que, pour les rayons du vert moyen du spectre, qui tombaient normalement sur l'écran, la longueur d'onde correspondant au milieu de l'ombre était exactement celle donnée par la formule (1). Dans le rouge et le bleu, l'incidence étant nécessairement un peu oblique, on dut faire subir aux longueurs d'onde calculées une légère correction, au plus égale à $0^\mu,002$, facile du reste à déduire des dimensions de l'appareil.

III. *Mesure des quantités de lumière blanche.* — La méthode adoptée pour faire varier dans une proportion connue la quantité de lumière blanche traversant la fente

---

(1) Dilué dans une dissolution étendue de colle de poisson, incolore et filtrée.

est identique, comme principe, à celle qui a été déjà décrite par nous [1].

Entre le porte-lumière et le spectroscope, interposons une lentille à grande distance focale ($f = 0^{m},95$), disposée de manière à projeter sur la fente l'image du Soleil. Si l'on vient alors à diaphragmer la lentille, la quantité de lumière blanche qui forme chacun des points de l'image solaire est proportionnelle à la surface de l'ouverture du diaphragme. La surface de cette ouverture mesure donc chaque fois la quantité de lumière blanche productrice du spectre.

Au lieu d'employer un diaphragme dont la surface eût été variable d'une manière continue, il a été beaucoup plus commode d'employer un disque à neuf trous circulaires. Pour chacune des ouvertures, on mesura au cathétomètre quatre diamètres inclinés à 45° les uns sur les autres, et on prit la moyenne comme mesure du diamètre moyen. Les ouvertures extrêmes avaient des surfaces de $0^{mmq},4742$ et $193^{mmq},2$ [2].

III. *Source de lumière auxiliaire.* — La couleur de la lumière de comparaison pouvait être arbitrairement choisie. Toutefois, pour comparer avec quelque exactitude les clartés de deux ombres diversement colorées, il est utile que la différence de coloration ne soit jamais trop considérable. Après plusieurs essais, nous avons arrêté notre choix sur une source jaune verdâtre, qui correspondait à peu près à la région moyenne du spectre (dans la

---

(1) Premier Mémoire, Chap. IV, § II. — *Traité d'Optique* de Bouguer, 1760. — CHARPENTIER, *Traité d'Opthalmologie* de Wecker et Landolt, p. 531 (1879), et CORNU, dans le *Journal de Physique*, t. X, 1881.

(2)

Ouvertures.	Surfaces.	Ouvertures.	Surfaces.
1..........	0,4742	6..........	30,21
2..........	0,9573	7..........	53,61
3..........	3,958	8..........	89,11
4..........	8,840	9..........	193,2
5..........	18,68		

région $\lambda = 0^{\mu},561$ du spectre, les deux ombres présentaient sensiblement la même coloration); les incertitudes n'étaient trop grandes en aucune région; elles étaient toutefois un peu plus grandes dans le rouge que partout ailleurs. Cette source était constituée par une lampe modérateur, dont la cheminée, en cuivre noirci, était percée à la hauteur de la flamme d'une ouverture de $2^{c},5$ de diamètre, fermée par une lame de verre vert. Cette lampe était fixée sur un chariot qui pouvait glisser sur deux rails parallèles de 2^{m} de longueur.

Ce double rail pouvait tourner autour de celle de ses extrémités qui était la plus éloignée du spectre, de telle sorte que l'on pût amener chaque fois l'axe du faisceau conique de la lumière de la lampe à rencontrer sensiblement le milieu du petit écran. Le faisceau de lumière auxiliaire tombait toujours sous une incidence voisine de 30°. C'est dans une direction symétrique de celle du faisceau de la lampe, par rapport au faisceau spectral, que l'observateur regardait les deux ombres.

On avait soin, avant et après chaque mesure, de comparer le pouvoir éclairant de cette lampe à celui d'une bougie stéarique placée à 2^{m} de distance. Ajoutons que l'on eut soin de vérifier que les diverses bougies, toutes tirées du même paquet, dont on s'est servi, étaient, moyennant quelques précautions, suffisamment comparables entre elles (1).

(1) Les dimensions de la salle nous rendaient impossible l'emploi de l'étalon Carcel. Il est à remarquer, du reste, que la comparabilité de l'étalon de lumière n'était nécessaire que dans l'étude des radiations les plus réfrangibles du spectre, et, même dans le cas le plus défavorable, une constance à $\frac{1}{10}$ près était suffisante. De nombreuses expériences de comparaison des diverses bougies ont permis de constater qu'à la seule condition de régler, si cela était nécessaire, la longueur de la mèche, de manière à avoir une flamme de $0^{m},055$ de longueur (combustion par heure 9^{gr}), on obtenait une comparabilité presque parfaite. Toute inégalité constatée au photomètre correspondait à un défaut accidentel de l'une des mèches, et à un allongement visible de l'une des flammes.

Par comparaison avec l'étalon Carcel (¹), on trouva pour valeur moyenne

$$1 \text{ bougie} = 0,1056 \text{ carcel}.$$

Si nous représentons par 1 la quantité de lumière envoyée par l'étalon Carcel placé à 1^m de distance, nous trouvons, pour la quantité de lumière émise par l'une de nos bougies placée à 2^m,

$$Q = 0,0264.$$

Dans tout ce qui suit, pour plus de commodité, cette quantité Q de lumière sera prise pour unité.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE PURKINJE. — RELATION ENTRE CE PHÉNOMÈNE ET LA LOI DE BOUGUER-MASSON.

Avant d'aborder l'étude des coefficients d'égale clarté, nous nous sommes proposé d'étudier, par la méthode des ombres égales, le phénomène de Purkinje, et de chercher la loi qui le régit. Cette étude préliminaire devait faciliter beaucoup la marche de toutes les autres expériences.

I. Le problème que nous nous sommes proposé de résoudre est le suivant : soient deux sources, l'une verte (lumière de comparaison), l'autre bleue (radiation bleue du spectre). Représentons par 1 la quantité de lumière envoyée sur l'écran blanc par l'une ou par l'autre des sources au moment où elles donnent des ombres de même clarté qu'une bougie placée à 2^m. En cet état, ainsi que nous l'avons établi, ces deux quantités de lumière verte et bleue, comparées entre elles, produisent des ombres de même clarté.

(¹) Expériences faites grâce à l'obligeance de M. Couture, directeur de la Compagnie du gaz, à Marseille.

Si nous venons alors à faire varier dans le rapport de 1 à Q la quantité de lumière verte, il nous faudra, pour rétablir l'égalité des deux ombres, faire varier la quantité de lumière bleue dans le rapport de 1 à Q', Q' étant différent de Q, à cause du phénomène de Purkinje ([1]). *Nous nous sommes proposé de chercher la relation qui pouvait exister entre Q et Q' pour chacune des radiations simples du spectre* ([2]).

Nous pouvons parvenir à trouver cette relation par deux méthodes différentes en apparence, mais qui rentrent au fond l'une dans l'autre.

Première démonstration. — Nous nous appuierons sur l'énoncé même donné par Helmholtz du phénomène de Purkinje : « L'intensité de la sensation est une fonction de l'intensité lumineuse objective qui diffère suivant l'espèce de lumière. »

D'autre part, d'après Fechner ([3]), il existe entre l'intensité S de la sensation et la quantité Q de la lumière d'une certaine espèce (verte par exemple), la relation

$$S - 1 = M \log Q, \tag{1}$$

en prenant pour unité d'intensité de sensation celle qui correspond à l'unité de quantité de lumière.

Pour une autre radiation (bleue par exemple), en supposant que la loi de Fechner lui soit également applicable, la relation entre S et Q est différente, c'est-à-dire que la constante M prend une autre valeur N, et que l'on a

$$S' - 1 = N \log Q'. \tag{2}$$

Or, *il est évident qu'à des ombres égales en clarté correspondent des intensités de sensation égales*. Si donc

([1]) $Q' > Q$ si $Q > 1$ et $Q' < Q$ si $Q < 1$.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 20 mars 1882.

([3]) *Optique physiologique* de Helmholtz, p. 312 (414).

Q et Q′ donnent naissance à des ombres de même clarté, on aura $S = S'$, et par suite

$$M \log Q = N \log Q',$$

ou

$$\log Q = A \log Q'. \tag{3}$$

Deuxième démonstration. — On peut donner de cette même relation une autre démonstration plus longue, mais qui a l'avantage d'être déduite immédiatement de la loi de Bouguer-Masson, sans passer par l'interprétation de cette loi qui a conduit Fechner à la relation (1) sur laquelle nous nous sommes appuyés.

On sait que la loi de Bouguer-Masson est la suivante : Présentons à l'œil deux surfaces voisines, éclairées l'une par une quantité Q d'une certaine lumière, l'autre par une quantité $Q + \Delta Q$ de lumière de même nature. *L'œil cesse de pouvoir apprécier la différence des éclairages de ces deux surfaces, lorsque la différence* ΔQ *est une fraction constante de l'intensité moyenne* Q, *c'est-à-dire lorsque l'on a*

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{n},$$

n étant une constante qui mesure ce que les physiologistes allemands désignent sous le nom de *sensibilité pour les différences*.

Admettons que cette loi, qui n'avait été démontrée en réalité par Bouguer-Masson que dans le seul cas de lumières jaunes, soit exacte tout à la fois pour la lumière verte de comparaison et pour la radiation bleue du spectre.

Éclairons la tige opaque au moyen de ces deux radiations et, en faisant varier convenablement l'intensité de l'une d'elles, amenons les deux ombres à paraître de même clarté : soient, à ce moment, Q la quantité de lumière verte, Q′ celle de lumière bleue.

Augmentons alors de ΔQ la quantité de lumière verte. L'expérience fondamentale de Helmholtz, rappelée précédemment, nous enseigne que, pour rétablir l'égalité des deux ombres, il nous faut accroître la quantité de lumière bleue dans une plus forte proportion que la quantité de lumière verte, de sorte que l'on peut poser

$$\frac{\Delta Q}{Q} = A \frac{\Delta Q'}{Q'}, \tag{1}$$

A étant un nombre plus petit que l'unité.

Imaginons maintenant que nous ayons choisi ΔQ de telle sorte que la différence des éclairages produits par Q et $Q + \Delta Q$ soit tout juste perceptible $\left(\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{n}\right)$. Puisque les quantités Q et Q′ d'une part, $Q + \Delta Q$ et $Q' + \Delta Q'$ de l'autre produisent sur notre organe visuel des effets de même intensité, il est évident que la différence des éclairages produits par Q′ et $Q' + \Delta Q'$ sera elle-même tout juste perceptible $\left(\frac{\Delta Q'}{Q'} = \frac{1}{n'}\right)$.

De là résulte une conséquence capitale : on aura entre les sensibilités pour les différences, n et n', la relation

$$\frac{1}{n} = \frac{A}{n'} \quad \text{ou} \quad n' = A n,$$

A étant plus petit que l'unité. On peut donc dire :

Une conséquence immédiate et nécessaire du phénomène de Purkinje est que la sensibilité pour les différences est plus faible dans le bleu que dans le vert [ou dans le rouge (¹)*].*

Si nous introduisons maintenant l'hypothèse que n et n'

(¹) Cette conclusion est indépendante de l'hypothèse de la constance de n et de n'. Elle suppose uniquement que n et n' correspondent à des quantités de lumière Q et Q′, de même clarté. Nous en ferons usage dans le § VII de ce Chapitre.

sont constants, les deux termes $\frac{\Delta Q}{Q}$ et $\frac{\Delta Q'}{Q'}$ de l'équation (1) seront constants, et A, par suite, sera une constante.

Mais les quantités très petites ΔQ et $\Delta Q'$ peuvent être considérées comme des différentielles, et l'on obtient, en intégrant les deux membres de l'équation (1),

$$(2) \qquad LQ = ALQ' + B,$$

équation qui se réduit à

$$(3) \qquad \log Q = A \log Q',$$

à la condition de prendre pour unité de quantité de lumière bleue celle qui donne une ombre de même clarté que la quantité de lumière verte prise pour unité.

II. Les expériences destinées à vérifier la formule (3) ne présentent aucune difficulté. Pour chaque région du spectre, il nous suffira de faire varier successivement les proportions de lumière spectrale, en cherchant chaque fois la quantité de lumière auxiliaire nécessaire pour obtenir l'égalité de clarté des deux ombres.

Pour pouvoir conclure de ces expériences l'exactitude de l'hypothèse qui nous a servi de point de départ (exactitude de la loi de Bouguer-Masson pour toutes les radiations du spectre), il nous faudra y joindre la vérification de cette loi pour la radiation verte émise par la lampe [1].

---

[1] Cette vérification n'était pas nécessaire. De la loi que nous établirons plus loin, que pour toutes les radiations les moins réfrangibles du spectre, jusqu'au vert bleuâtre, on a constamment $A = 1$, jointe à ce fait que la loi avait été établie par Masson pour la lumière jaune d'une lampe, qui n'émet les radiations bleues qu'en proportion négligeable, on pouvait conclure à son exactitude pour toutes les radiations les moins réfrangibles, et par conséquent aussi pour la lumière de comparaison. Une vérification directe nous a paru néanmoins utile. Elle a été faite en faisant tomber sur un écran blanc, en avant duquel se trouvait une tige opaque de $0^m,002$ de diamètre, la lumière verte identique de deux lampes, l'une rapprochée de l'écran, l'autre très éloignée. On éloignait ou l'on rapprochait l'une d'elles jusqu'au moment où l'ombre la plus éclairée ne se

Voici, comme exemple, les données numériques de l'une des expériences :

Ombres de $0^m,001$ de large sur $0^m,008$ de haut. Distance de l'observateur à l'écran, $D = 0^m,30$. Longueur d'onde, $\lambda = 0^\mu,444$.

Ouvertures du diaphragme.	Distance de la lampe.
193,02........	$0^m,777$
18,68........	$2^m,145$

La comparaison de la source verte avec la bougie type a montré d'autre part que la lampe, placée à 1^m, envoyait une quantité de lumière verte égale à 0,689.

D'après toutes ces données, nous pouvons dresser le Tableau suivant :

Q (vert)..........	Q' (bleu)
1,113............	$m \times 193,2$
0,1498............	$m \times 18,68$

On tire de là

$$A = \frac{\log 1,113 - \log 0,1478}{\log 193,2 - \log 18,68} = 0,858.$$

Pour calculer m, la méthode qui parut être la plus exacte consista à calculer d'abord la valeur moyenne de A, déduite de toutes les expériences relatives à la même région, en tenant compte pour cette valeur du poids de chacune d'elles. En remplaçant alors A dans les deux équations,

$$\log 1,113 = A(\log m + \log 193,2)$$

distinguait plus du fond de l'écran. Pour ne citer que quelques nombres, la quantité Q variant de 2,35 à 0,215 et 0,124, le rapport $\frac{\Delta Q}{Q}$ prit successivement les valeurs $\frac{1}{27,9}$, $\frac{1}{28,6}$ et $\frac{1}{29}$. Cette valeur de la constante varie du reste d'un jour à l'autre, parce que l'on n'apprécie pas de même le moment de la disparition de l'ombre. Elle dépend également de la largeur de l'ombre; mais elle reste constante, dans les mêmes conditions, et pendant chaque série d'expériences.

et

$$\log 0,1498 = A(\log m + \log 18,68),$$

on trouve deux valeurs de m, dont on prend la moyenne. La valeur moyenne de A étant 0,874, on trouve dans le cas actuel

$$m_1 = 0,005851 \quad \text{et} \quad m_2 = 0,006164,$$

d'où

$$m = 0,00601.$$

Les valeurs de Q′ deviennent alors : 1,154 et 0,1116.

Les résultats de quatre expériences faites dans les mêmes conditions que la précédente sont consignés dans le Tableau suivant :

Tableau II.

Ombres : $l = 0^m,001$, $h = 0^m,008$. Distance de l'observateur, $D = 0^m,30$.

$$\lambda = 0^\mu,444.$$

Q.	Q′ observé.	Q′ calculé.	ε pour 100.
2,399	2,779	2,722	+ 2
2,214	2,413	2,483	— 3
1,113	1,154	1,130	+ 2
0,9168	0,8928	0,9054	— 1
0,5375	0,5028	0,4915	+ 3
0,3229	0,2687	0,2743	— 2
0,1767	0,1396	0,1376	+ 2
0,1498	0,1116	0,1139	— 2

La conclusion qui découle immédiatement de l'examen de ces nombres, ainsi que de ceux que nous avons obtenus de même pour les autres régions du spectre ([1]), est que la

([1]) Pour montrer plus complètement le degré de concordance de l'ex-

formule $\log Q = A \log Q'$ représente le phénomène avec toute l'exactitude que l'on pouvait espérer.

III. Un résultat auquel nous ont conduit toutes nos expériences est le suivant : *Pour toutes les radiations de la moitié la moins réfrangible du spectre, la valeur de* A, *ainsi déterminée, est la même et de plus égale à* 1. Par exemple, les mesures effectuées dans les mêmes conditions que celles que nous avons citées dans le Tableau précédent nous ont conduits aux nombres suivants :

	Valeurs de A.
$\lambda = 0^{\mu},670$	0,977
0,624	1,007
0,589	0,993
0,561	1,008
0,537	0,986
0,517	0,997
Moyenne	0,995

Ce résultat est important, car il nous montre que les valeurs de A, déduites, comme nous l'avons fait, de la comparaison de l'une quelconque des radiations simples du spectre avec la source auxiliaire, sont les mêmes que si nous avions comparé directement ces mêmes radiations à la

périence et du calcul, nous citerons encore les résultats obtenus dans les mêmes circonstances, pour deux autres radiations du spectre :

$\lambda = 0^{\mu},430$, A = 0,849.			$\lambda = 0^{\mu},495$, A = 1,000.		
Q.	Q' observé.	Q' calculé.	Q.	Q' observé.	Q' calculé.
1,355	1,430	1,430	2,790	2,722	2,790
1,072	1,090	1,085	1,980	1,936	1,980
0,8348	0,8021	0,8084	1,587	1,604	1,587
0,2817	0,2249	0,2249	1,446	1,469	1,446
0,2235	0,1704	0,1712	0,3481	0,3562	0,3481
0,1704	0,1254	0,1244	0,2458	0,2422	0,2458
			0,2125	0,2102	0,2125
			0,2040	0,2096	0,2040

radiation jaune la plus intense du spectre (¹), radiation que nous devons rationnellement choisir comme terme de comparaison pour l'étude du phénomène de Purkinje, puisque nous l'avons choisie comme telle pour la mesure des coefficients d'égale clarté.

Ajoutons que, pour toutes les radiations les plus réfrangibles du spectre, nous avons constamment trouvé pour A des valeurs plus petites que l'unité.

De cette double remarque, et de l'exactitude, dans tous les cas, de la formule logarithmique, il résulte :

1° *Que le phénomène de Purkinje, tel qu'on l'observe lorsque l'on compare dans des circonstances déterminées une radiation quelconque du spectre à la radiation jaune, est complètement caractérisé par la seule détermination de la valeur correspondante de* A ;

2° *Que l'intensité du phénomène de Purkinje sera d'autant plus grande que* A *sera plus différente de* 1 *et, par suite, pourra être considérée comme mesurée par la valeur de* 1 — A.

(¹) C'est ce qui résulte du théorème suivant, sur lequel nous nous appuierons de nouveau un peu plus loin. Supposons que l'on ait comparé deux radiations simples du spectre à la source auxiliaire, et soient A_1 et A_2 les deux valeurs de la constante A, obtenues dans ces deux cas. On a alors les relations

$$\log Q = A_1 \log Q_1 \quad \text{et} \quad \log Q = A_2 \log Q_2.$$

Mais nous avons démontré que les quantités Q_1 et Q_2 de lumière, capables de donner séparément des ombres de même clarté que Q, produisent également des ombres de même clarté, lorsqu'on les compare directement entre elles. Il existe donc, entre les quantités de ces deux radiations qui donnent des ombres de même clarté, la relation

$$\log Q_1 = \frac{A_2}{A_1} \log Q_2 \quad \text{ou} \quad \log Q_1 = B \log Q_2.$$

Il suit de là que, *si l'on comparait directement deux radiations quelconques du spectre, la constante* B, *caractéristique du phénomène de Purkinje, tel qu'il se présenterait dans ce cas, serait égale au quotient* $\frac{A_2}{A_1}$ *des constantes déduites des comparaisons de ces deux sources à la source auxiliaire.*

IV. Un second fait, capital, que, pour notre part, nous ne sommes pas parvenus à expliquer, est le suivant. Nous avons dit plus haut que les coefficients d'égale clarté variaient avec les dimensions des images rétiniennes, c'est-à-dire tout à la fois avec les dimensions des ombres et avec la distance de l'observateur à l'écran. Or, dans les mêmes circonstances, pour les radiations les plus réfrangibles du spectre, l'intensité du phénomène de Purkinje varie dans de notables proportions.

Pour démontrer l'existence de ces variations, dans les expériences dont les résultats sont consignés dans le Tableau III, nous avons laissé les dimensions des ombres invariables, et fait varier la distance de l'œil à l'écran. Dans celles qui correspondent au Tableau IV, nous avons laissé invariable la distance de l'observateur à l'écran, et fait varier de $0^m,008$ à $0^m,001$ la hauteur des ombres.

TABLEAU III.

Ombres. { Largeur..... $0^m,001$
Hauteur..... $0^m,008$

Longueurs d'onde.	Distances de l'observateur à l'écran. $D = 0^m,16$.	$D = 0^m,30$.
$\lambda = 0^{\mu},537$.......	0,993	0,986
0,517.......	0,926	0,997
0,508.......	»	0,954
0,500.......	0,852	0,942
0,485.......	»	0,929
0,471.......	0,822	0,903
0,459.......	»	0,869
0,449.......	0,772	0,874
0,439.......	»	0,840
0,430.......	0,766	0,849

TABLEAU IV.

Distance de l'observateur à l'écran... $D = 0^m,16$
Largeur des ombres.............. $l = 0^m,001$.

Longueurs d'onde.	Hauteur des ombres.		
	8^{mm}.	4^{mm}.	2^{mm} ou 1^{mm}.
$0^{\mu},537$......	A = 0,993	1,000 (1)	1,000
0,517......	0,926	0,997	1,000
0,485......	0,852	0,942	0,950
0,471......	0,822	0,903	0,913
0,449......	0,772	0,874	0,899
0,430......	0,766	0,849	0,851

Si l'on prend pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les valeurs de A relatives aux trois cas où $D = 0^m,16$ avec $h = 0^m,008$, $h = 0^m,004$ ou $h = 0^m,002$, on obtient les deux courbes des *fig.* 4 et 5, et la courbe supérieure de la *fig.* 13.

V. Deux lois ressortent de l'examen de ces nombres :

PREMIÈRE LOI. — *L'intensité du phénomène de Purkinje décroît en même temps que l'étendue impressionnée de la rétine. Cette variation, rapide d'abord, cesse dès que l'image rétinienne devient inférieure à une certaine limite. Cette grandeur limite de l'image rétinienne* (correspondant à $0^m,002$ vus à $0^m,16$ de distance), calculée

(1) Les nombres inscrits dans cette colonne sont ceux de la troisième colonne du Tableau III. Les expériences faites dans les deux cas, $D = 0^m,30$ avec $h = 0^m,008$ et $D = 0^m,16$ avec $h = 0^m,004$, ont conduit en effet à des nombres identiques, aux erreurs près d'observation. Les nombres inscrits sont les moyennes de ceux que l'on a obtenus dans ces deux cas. Ce résultat se conçoit; car, dans ces deux cas, la hauteur de l'image rétinienne est sensiblement la même. La largeur de cette image n'est pas identique, il est vrai; mais cette différence, d'après la première des deux lois énoncées plus loin, n'a aucune influence.

L'expérience a de même montré l'identité des nombres obtenus dans les cas de $h = 0^m,002$ et $h = 0^m,001$. Les nombres inscrits sont encore les moyennes de ceux obtenus dans ces deux cas.

d'après les données de l'œil réduit de Donders, *est sensiblement égale à* $0^{mm},2$ (¹).

Deuxième loi (²). — *Le phénomène de Purkinje ne se*

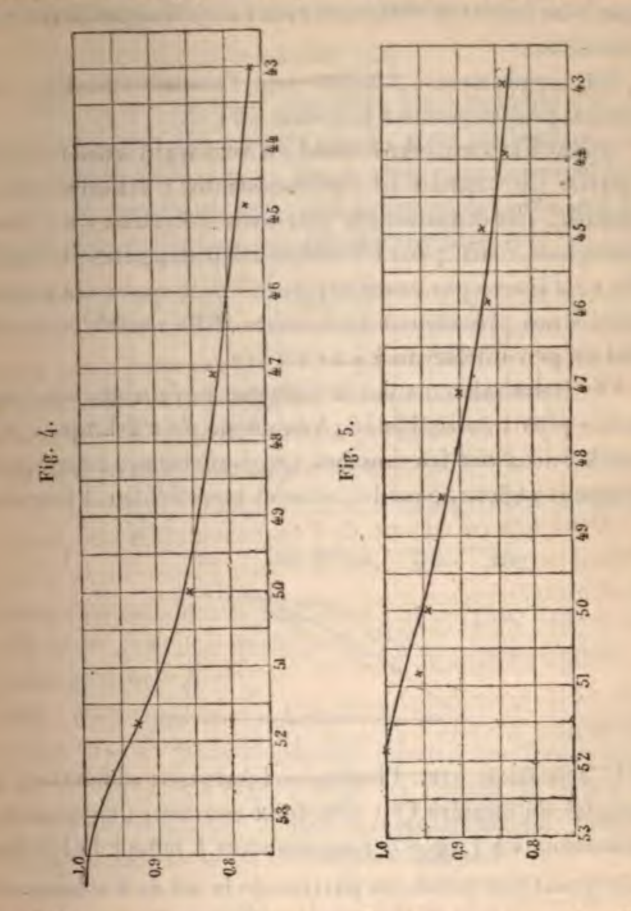


Fig. 4.

Fig. 5.

produit pas, chaque fois que l'on compare entre elles deux radiations simples moins réfrangibles toutes les deux que le vert moyen. Il se produit, au contraire,

---

(¹) C'est précisément le diamètre de la tache jaune.

(²) *Voir* le théorème démontré en note, même Chapitre, § III.

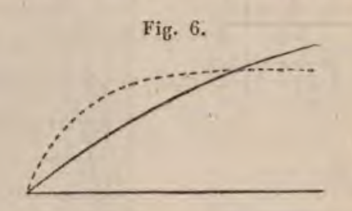
chaque fois que l'on compare à l'une des radiations moins réfrangibles que le vert moyen l'une des radiations de la moitié la plus réfrangible du spectre, et avec une intensité croissant avec la réfrangibilité de cette dernière.

Nos expériences, fondées sur l'acuité visuelle, nous avaient déjà conduits à la même loi ([1]).

Quant à la longueur d'onde du vert qui forme la limite à partir de laquelle le phénomène de Purkinje devient sensible, elle diminue un peu avec l'étendue de l'image rétinienne, mais, pour les images les plus petites du moins, elle ne s'écarte pas beaucoup de la limite que nous avaient fournie nos précédentes recherches. Elle semble, en effet, être un peu inférieure à $\lambda = 0^{\mu},517$.

VI. Helmholtz, dans son *Optique physiologique,* pour rendre plus intelligible le phénomène de Purkinje, a dessiné à *vue d'œil* les courbes qui pourraient représenter comment varient, pour le jaune et pour le bleu, l'intensité

Fig. 6.



de la sensation avec l'intensité lumineuse objective (ou quantité de lumière Q). Ces deux courbes, que nous reproduisons ici (*fig.* 6), nous sommes à même de les dessiner point par point, en partant de la loi de Fechner. Si,

([1]) Helmholtz avait déjà dit, en 1855 (*Pogg. Annalen,* t. XCIV, p. 19) : « Du reste, les différences (variations d'intensité relative) étaient très faibles, tant que les deux couleurs étaient prises dans la moitié la moins réfrangible du spectre, du rouge au vert bleuâtre, beaucoup plus sensibles entre deux lumières de la partie la plus réfrangible, et la plus grande lorsqu'on comparait le violet à l'une des radiations moins réfrangibles. »

en effet, pour le jaune, nous posons

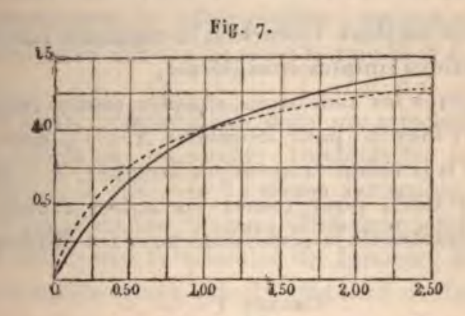
$$S - 1 = M \log Q,$$

nous aurons, pour une radiation bleue,

$$S - 1 = AM \log Q'.$$

Si nous prenons pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les valeurs de S, nous obtiendrons les deux courbes de la *fig.* 7. On a posé pour les construire $M = 1$. La courbe en trait plein correspond à l'une quelconque des radiations moins réfrangibles que le vert;

Fig. 7.



l'autre correspond à la radiation $\lambda = 0^{\mu},430$, dans le cas de $h = 0^{m},008$ avec $D = 0^{m},16$ ($A = 0,760$ d'après la courbe de la *fig.* 4) (¹).

VII. *Conséquences relatives à la loi de Bouguer-Masson* (²). — Nous avons déjà montré que l'exactitude de la loi $\log Q = A \log Q'$, dans les limites du moins de nos expériences, pour toutes les radiations du spectre, entraînait celle de la loi de Bouguer-Masson

$$\left(\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{n} \text{ const.}\right),$$

(¹) Ces deux courbes ont été prolongées hypothétiquement de manière à passer par l'origine. En effet, pour $Q = 0$, on doit avoir $S = 0$.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 20 mars 1882.

pour toutes ces radiations et dans les mêmes limites; mais nous pouvons aller plus loin et chercher à déterminer, pour toutes ces radiations et dans chaque cas particulier, les valeurs de la constante n.

Il nous suffira, en effet, de différentier les deux membres de l'équation $\log Q = A \log Q'$, ce qui donne

$$\frac{dQ}{Q} = A \frac{dQ'}{Q'},$$

d'où

$$\frac{1}{n} = \frac{A}{n'},$$

n et n' étant les deux valeurs de la constante relatives aux deux radiations simples considérées.

Pour toutes les radiations simples moins réfrangibles que le vert moyen (pour lesquelles $A = 1$), nous admettrons pour n la valeur trouvée par Bouguer, $n = 64$. Nous trouverons alors, pour toutes les autres radiations, les valeurs suivantes de la sensibilité pour les différences, n :

Tableau V ([1]).

$D = 0^m,16, \quad l = 0^m,001.$

Longueur d'onde.	$h = 0^m,008.$	$h = 0^m,004.$	$h < 0^m,002.$
$\lambda > 0^\mu,537$.....	$n = 64,0$	$n = 64,0$	$n = 64,0$
$\lambda = 0,517$.....	59,3	64,0	64,0
0,500.....	55,2	60,8	62,7
0,485.....	53,6	58,9	60,7
0,471.....	52,4	57,3	58,9
0,459.....	51,2	56,3	57,6
0,449.....	50,4	55,3	56,4
0,439.....	49,5	54,4	55,6
0,430.....	48,8	53,6	54,4

([1]) Les valeurs de A qui ont servi à calculer les nombres inscrits dans ce Tableau ont été déduites de la construction graphique des *fig.* 4, 5 et 13.

De l'examen de ces nombres résultent les lois suivantes :

La sensibilité de de l'œil pour les différences est la même pour toutes les radiations les moins réfrangibles jusqu'au vert moyen; mais, à partir de là, elle décroît régulièrement lorsque la réfrangibilité augmente.

Pour chacune de ces dernières radiations, elle augmente lorsque l'image rétinienne diminue d'étendue.

VIII. *Discussion.* — La première de ces lois est en contradiction complète avec les résultats des mesures directes effectuées par Lamanski et Dobrowolski ([1]). D'après ce dernier, la sensibilité pour les différences *augmenterait* régulièrement avec la réfrangibilité : égale à 20 pour la raie B, elle serait égale à 46 pour la raie D et à 268 pour la raie G.

D'autre part, Dobrowolski, dans son second Mémoire, étudie spécialement un rouge (voisin de B) et un bleu (voisin de G), à peu près de même intensité, et trouve que, dans les deux cas, la sensibilité pour les différences serait variable avec la quantité de lumière. Elle diminuerait en même temps que la quantité de lumière, et cela plus rapidement pour le bleu que pour le rouge.

De ces deux résultats, le dernier s'expliquerait sans peine, en supposant que les intensités lumineuses employées par l'auteur étaient beaucoup plus faibles que celles dont nous avons fait usage. En effet, ainsi que Helmholtz l'a fait remarquer, la loi de Bouguer-Masson ne peut plus être exacte pour les très faibles intensités. Mais il n'en est plus de même du premier, car supposer, comme le trouve Dobrowolski, que n est plus grand pour un bleu que pour un rouge de même clarté, reviendrait, d'après la relation que nous avons établie, $n' = An$, à

([1]) Voir *Die Gesichts Empfindungen* de J. von Kries, p. 68; 1882. — Dobrowolski, *Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie*, t. XII, p. 441, et t. XXIV, p. 189; 1881.

trouver pour A une valeur plus grande que l'unité, ce qui reviendrait à dire que *le phénomène de Purkinje se produirait en sens inverse de ce qui a lieu en réalité* [1].

Examinons donc si une contradiction aussi absolue entre un fait bien établi, indiscutable, et les conséquences des expériences de Dobrowolski ne trouverait pas son explication dans la méthode même employée par lui.

Dobrowolski produit un spectre sillonné des bandes noires de Fizeau et Foucault, en interposant une lame épaisse de gypse entre un polariseur et un analyseur placés à l'extinction. Considérons l'une de ces franges et faisons tourner progressivement la lame de gypse. Pour une orientation convenable de cette dernière, la frange, devenue de plus en plus éclairée, finit par disparaître, parce que son état se confond avec celui des parties avoisinantes. Elle reparaîtra si nous tournons la lame un peu vers la droite ou un peu vers la gauche de l'angle α, compté à partir de la position moyenne qui correspond à la disparition de la frange, et, il est facile de le démontrer, on a

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \sin^2 2\alpha = \frac{1}{n}.$$

Cette méthode nous semble tout d'abord reposer sur un phénomène beaucoup trop complexe. Les franges sont, en effet, dégradées sur leurs bords, et l'on ne se trouve pas par conséquent, comme il le faudrait, comparer l'éclairage d'une surface uniformément éclairée à celui d'une autre surface voisine uniformément éclairée.

---

(1) Cette contradiction toutefois disparaîtrait en supposant que la radiation bleue, dont Dobrowolsky n'a pas vérifié directement l'égalité de clarté avec la radiation rouge, était en réalité trente ou trente-deux fois plus intense. Nous nous contenterons de signaler cette explication possible, mais que nous avons tout lieu de supposer inexacte.

Mais nous pouvons aller plus loin et passer en revue les diverses circonstances qui peuvent modifier les nombres obtenus par cette méthode. Nous nous appuierons principalement sur ce fait facile à constater qu'une bande étroite, un peu plus sombre que le fond sur lequel elle se détache, cesse d'être distinguée pour une différence d'éclat *moindre* que pour une bande plus large (¹).

1° Tout d'abord, lorsqu'on cherche à faire disparaître une frange, il est facile de constater que, en même temps qu'elle devient de plus en plus brillante, elle semble se rétrécir de plus en plus. Elle arrive donc à disparaître, non seulement parce que son éclat se rapproche de celui des parties avoisinantes, mais aussi parce qu'elle se rétrécit de plus en plus.

Sans doute, il est difficile de connaître *a priori* la part qui revient, dans chaque cas, à chacune de ces deux causes de disparition des franges, mais ce que l'on peut affirmer toutefois, c'est qu'elle n'est pas la même dans toutes les régions du spectre.

Mais il est deux autres causes d'erreur dont le rôle peut être parfaitement prévu.

2° En examinant un spectre sillonné des bandes de Fizeau et Foucault, on constate immédiatement qu'elles sont beaucoup plus rapprochées dans le rouge que dans le bleu, ou, en d'autres termes, que la distance de deux

---

(¹) C'est ce que nous avons pu constater dans le cours des expériences sur les deux sources vertes (*voir* § II de ce même Chapitre, note), en substituant à la tige opaque cylindrique une lame extrêmement mince de laiton noirci, de $0^m,003$ de large. Selon l'orientation de cette lame, par rapport au faisceau lumineux le moins intense, la largeur de l'ombre pouvait varier de 0 à $0^m,003$. Si dans ces conditions on a produit une ombre étroite et qu'on l'ait rendue inappréciable, il suffit de tourner la tige opaque de manière à élargir l'ombre, pour la voir apparaître de nouveau. La sensibilité de l'œil pour les différences croît donc avec la largeur des ombres.

bandes consécutives augmente régulièrement avec la réfrangibilité (¹).

Imaginons donc pour un instant que nous opérions sur un spectre uniformément éclairé : là où les bandes sont le plus rapprochées, elles paraissent en même temps plus étroites. Par suite, et comme conséquence immédiate du fait que nous avons signalé plus haut, on trouvera pour la valeur de la sensibilité, pour la différence, n des nombres *plus faibles dans le rouge, plus forts dans le bleu,* que si l'on avait examiné un spectre dans lequel la distance de deux bandes consécutives eût été partout la même que dans la région moyenne du spectre.

3° Une troisième cause agit enfin dans le même sens que la seconde, du moins entre le jaune et le violet. Supposons que l'on ait obtenu la disparition d'une frange dans le jaune; si l'on ferme les yeux un instant, puis qu'on regarde de nouveau, on constate que la frange est redevenue visible. Si, après l'avoir fait disparaître de nouveau, on recommence, on la distingue encore, et ce n'est qu'après une série d'essais successifs semblables que la disparition des franges persiste, même après un repos prolongé de l'œil. Or nous n'avons pas trouvé dans les Mémoires de Dobrowolski l'indication de ces précautions.

C'est là, manifestement, un effet de fatigue, variable évidemment d'une radiation spectrale à une autre (²), d'autant plus rapide et durable que l'intensité est plus forte. Son effet sera de diminuer la sensibilité pour les

---

(¹) Le calcul, effectué dans le cas d'un quartz de $0^{m},005$ d'épaisseur, et pour un spectre identique à celui qui nous a servi, conduit aux nombres suivants pour la distance moyenne de deux franges consécutives : entre B et C, $0^{c},370$; entre C et D, $0^{c},405$; entre D et E, $0^{c},490$; entre E et F, $0^{c},575$; entre F et G, $0^{c},763$. Elle varie donc de plus du double.

(²) Diverses expériences faites par nous, et décrites en partie dans le *Journal de Physique* (2ᵉ série, t. I, p. 86; 1882), nous conduisent à considérer cette fatigue comme plus rapide et plus intense dans le rouge que dans le bleu, à égalité de clarté.

différences dans une proportion plus grande pour le rouge et le jaune que pour le bleu.

Pour ces divers motifs, il nous paraît démontré que, quelque ingénieuse que soit la méthode imaginée par Dobrowolski, et avec quelque soin qu'aient été faites les mesures, on doit rejeter absolument les résultats obtenus par cet auteur.

CHAPITRE V.

ÉTUDE DES COEFFICIENTS D'ÉGALE CLARTÉ ET DE LEURS VARIATIONS (1).

I. L'étude préliminaire du phénomène de Purkinje, et surtout l'établissement de la formule $\log Q = A \log Q'$, nous a beaucoup facilité la détermination des coefficients d'égale clarté.

Théoriquement, la mesure du coefficient relatif à une région donnée N du spectre devrait être faite de la manière suivante : la tige ombrante étant introduite en cette région, on amènera la source verte à envoyer sur l'écran une quantité de lumière égale à 1, et l'on déterminera quelle est la surface σ_1 du diaphragme que l'on doit employer pour obtenir l'égalité des deux ombres. Immédiatement après, on répétera la même détermination pour la région la plus intense du spectre M; soit σ_2 la surface du diaphragme nécessaire. Le coefficient d'égale clarté en N sera donné par la relation

$$C = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}.$$

(1) Pour répondre à une remarque de Brücke (*loc. cit.*, p. 454), nous ferons remarquer que toutes nos mesures de coefficients d'égale clarté ou d'égale acuité ont été faites de 9^h à midi, chaque fois que le ciel a été sans nuages, du commencement de mai à fin juillet 1882, au voisinage par conséquent du solstice d'été. D'ailleurs, en reprenant les mêmes mesures, soit le même jour à trois heures d'intervalle, soit à un mois d'intervalle, on n'a pu constater aucune variation appréciable dans la composition de la radiation solaire pendant la durée de ces recherches.

Première modification. — De même que nous l'avons fait dans nos expériences antérieures fondées sur les acuités visuelles, il nous sera plus commode, au lieu de prendre comme terme de comparaison la région du maximum, que l'on ne connaît pas *a priori*, de choisir comme telle une région du spectre d'intensité moyenne P dans le vert jaune [1]. Dans ce cas, le coefficient d'égale clarté en P sera pris pour unité, et par suite on trouvera, pour la valeur du coefficient relatif à la région la plus intense (coefficient minimum), une certaine valeur c plus petite que l'unité. Pour passer des coefficients provisoires ainsi obtenus aux coefficients d'égale clarté tels que nous les avons définis, il suffira de diviser chacun d'eux par le coefficient minimum c.

Deuxième modification. — Mais la marche théorique d'une expérience, même ainsi modifiée, n'est pas possible, car elle exigerait que la surface de l'ouverture du diaphragme pût varier d'une manière continue, ce qui n'a pas lieu. Voici comment nous avons dû modifier cette marche.

La tige ombrante étant introduite dans la région N du spectre, diaphragmons la lentille par une ouverture quelconque S_1. On déplace alors la source auxiliaire jusqu'à ce que les deux ombres paraissent de même clarté. Soit à ce moment Q la quantité de lumière verte émise par la lampe [2].

On a entre Q et S_1 la relation

$$(1) \qquad \log Q = A \log m S_1,$$

m étant une certaine constante.

Soit σ_1 la surface d'ouverture du diaphragme qu'il aurait fallu employer pour obtenir l'égalité de clarté, avec une

---

(1) 7e compartiment, $\lambda = 0^{\mu},537$.

(2) Déduite de la comparaison préalable de la lampe avec la bougie type.

quantité de lumière verte égale à l'unité. Avec cette dernière ouverture, la quantité de lumière spectrale tombant en N aurait été, par définition, égale à l'unité. On a donc

$$m\sigma_1 = 1,$$

d'où

$$m = \frac{1}{\sigma_1};$$

en remplaçant m par sa valeur dans l'équation (1), on obtient l'équation

$$(2) \qquad \log Q = A(\log S_1 - \log \sigma_1),$$

qui permet de calculer σ_1.

Une expérience semblable, faite dans la région P du spectre, nous permettra de déterminer σ_2 et de calculer par suite le coefficient d'égale clarté cherché [1]

$$C = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}.$$

II. *Exemple numérique.* — Nous donnerons ici un exemple numérique détaillé de l'une de nos déterminations, prise au hasard.

TABLEAU VI.

Ombres : $l = 0^m,001$; $h = 0^m,004$; $D = 0^m,16$.

Quantité de lumière envoyée par la lampe placée à 1^m :

$$Q = 1,082.$$

---

[1] Il y a évidemment tout avantage à choisir dans chaque cas S voisin de σ_1, pour rendre la correction plus faible. C'est ce que l'on a fait, chaque fois que les circonstances l'ont permis

Compartiments.	Numéros des ouvertures du diaphragme.	Distances de la lampe.
7e	4	0,705-0,685 [1]
9e	9	0,835-0,865
7e	4	0,715-0,695
9e	9	0,825-0,870
7e	4	0,720-0,695
9e	9	0,855-0,865
7e	4	0,715-0,685

Les distances moyennes de la lampe étant $0^m,702$ et $0^m,852$, nous pouvons écrire ainsi le résultat définitif :

λ.	Surfaces.	Distances.	Q.	A [2].
0,537....	$S_2 = 8,840$	0,702	$Q_2 = 2,194$	1,000
0,471....	$S_1 = 193,2$	0,852	$Q_1 = 1,490$	0,895

On tire de là

$$P_2 = 4^{mmq},029 \quad \text{et} \quad P_1 = 123^{mmq},73,$$

d'où

$$C = 30,71.$$

Une autre expérience, faite dans les mêmes conditions, a donné pour cette même région,

$$C = 29,18,$$

et la moyenne de ces nombres est 29,95.

Après avoir opéré de même en treize régions du spectre, on a pu calculer par interpolation (au moyen d'une formule parabolique) le coefficient minimum. Il correspond

---

(1) De ces deux nombres, ainsi que pour les suivants, l'un a été obtenu en cherchant à obtenir l'égalité des ombres par le rapprochement de la lampe, l'autre par son éloignement.

(2) Valeurs tirées de l'examen de la courbe (*fig.* 6).

$0^{\mu},569$ et a pour valeur $0,851$. Le coefficient d'égale ..., pour la région $\lambda = 0^{\mu},471$, rapporté au coefficient ...imum pris pour unité, est donc

$$C = \frac{29,95}{0,851} = 35,18.$$

III. *Passage au spectre normal.* — Les coefficients ainsi calculés sont relatifs au spectre prismatique particulier dont nous avons fait usage. Pour les transformer en ceux que l'on aurait obtenus en faisant usage d'un spectre normal, nous emploierons la même méthode que dans notre premier travail [2], méthode que MM. Crova et Lagarde ont également adoptée; sans revenir sur la démonstration que nous avons donnée à cette époque, nous ne ferons ici que rappeler la méthode de calcul.

Nous avons montré précédemment que, si l'on désigne par x la distance à la raie C d'une raie de longueur d'onde λ, on pouvait écrire

$$x = a - b\lambda + \frac{c}{\lambda^2} + \frac{d}{\lambda^4}, \tag{1}$$

et nous avons donné en même temps les valeurs des constantes qui entrent dans cette formule.

Pour passer de la valeur C_p du coefficient d'égale clarté dans le spectre prismatique au coefficient d'égale clarté dans le spectre normal C_n, on appliquera la formule

$$C_n = \frac{C_p}{m}, \tag{2}$$

m étant donné par

$$m = -h\frac{dx}{d\lambda} = h\left(b + \frac{2c}{\lambda^3} + \frac{4d}{\lambda^5}\right), \tag{3}$$

où b, c, d sont les coefficients qui figurent dans la for-

---

[1] *Voir* Chap. VI du premier Mémoire. Nous ne tenons pas compte de l'absorption par les prismes, ou plutôt nous opérons comme si cette absorption était la même pour toutes les radiations.

mule (1) et h un nombre tel que le coefficient minimum soit égal à 1.

IV. *Résultats obtenus.* — Nous avons dit précédemment que les coefficients d'égale clarté variaient très notablement avec la surface impressionnée de la rétine. Pour étudier ces variations, nous avons effectué quatre séries d'observations, pour lesquelles la distance de l'observateur ($D = 0^m,16$), ainsi que la largeur des ombres ($l = 0^m,001$), restait invariable, tandis que la hauteur h des ombres fut successivement de $0^m,008$; $0^m,004$; $0^m,002$ et $0^m,001$. Le Tableau suivant résume toutes les expériences faites à ce sujet.

Tableau VII.

Coefficients d'égale clarté dans le spectre normal.

λ.	$h = 0^m,008$.	$h = 0^m,004$.	$h = 0^m,002$.	$h = 0^m,001$.
0,670....	56,47	42,64	44,15	44,51
0,625....	4,170	3,287	3,379	3,432
0,589....	1,435	1,319	1,290	1,339
0,561....	1,028	1,038	1,015	1,015
0,537....	1,031	1,013	1,085	1,115
0,517....	1,617	1,737	1,915	1,951
0,500....	4,161	4,993	5,429	5,262
0,485....	9,093	11,86	»	12,26
0,471....	13,58	17,88	20,98	21,02
0,459....	24,82	»	»	41,36
0,449....	36,09	47,14	58,66	59,16
0,439....	56,09	»	»	86,57
0,430....	90,29	118,0	150,2	140,7

Les conclusions que l'on peut tirer de l'examen de ces nombres sont bien indiquées. Elles ressortent plus nettement encore des nombres inscrits dans le Tableau VIII. Chacun des nombres qui figurent dans les trois dernières colonnes de ce dernier Tableau est la valeur du rapport du coefficient d'égale clarté correspondant à la valeur indiquée

de h au coefficient correspondant à la même longueur d'onde et à la valeur de h, $h = 0^m,008$.

Nous pouvons donner de ces nombres une autre définition : imaginons que, par un artifice quelconque ([1]), nous soyons parvenus à produire un spectre de $0^m,008$ de hauteur, tel que, vu à $0^m,16$ de distance, il paraisse également lumineux dans toutes ses parties (coefficient d'égale clarté égal à 1 dans toute l'étendue du spectre). Si l'on vient alors à réduire la hauteur du spectre successivement à $0^m,004$; $0^m,002$ et $0^m,001$, les coefficients d'égale clarté, au lieu de rester égaux à l'unité, prendront les valeurs inscrites dans les trois dernières colonnes de ce Tableau.

TABLEAU VIII.

Coefficients d'égale clarté dans le spectre normal :

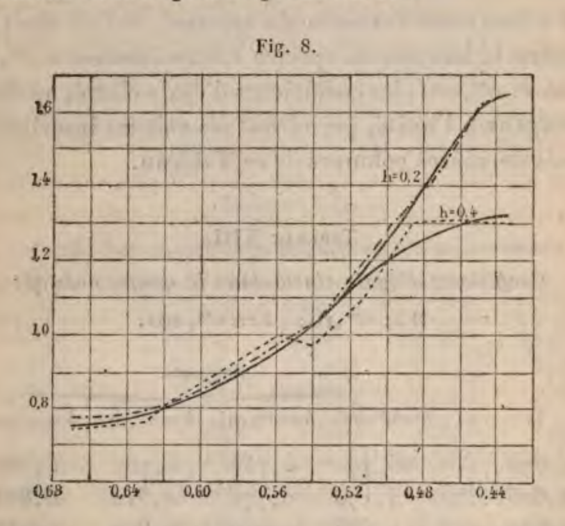
$D = 0^m,16$; $l = 0^m,001$.

	Rapports.			
λ.	$h=0^m,008$.	$h=0^m,004$.	$h=0^m,002$.	$h=0^m,001$.
0,670....	56,47	0,755	0,782	0,788
0,625....	4,170	0,776	0,810	0,823
0,589....	1,435	0,919	0,899	0,933
0,561....	1,028	1,010	0,990	0,990
0,537....	1,031	0,983	1,052	1,081
0,517....	1,617	1,074	1,184	1,207
0,500....	4,161	1,200	1,304	1,265
0,485....	9,093	1,304	»	1,348
0,471....	13,58	1,317	1,544	1,548
0,459....	24,82	»	»	1,666
0,449....	36,09	1,306	1,625	1,639
0,439....	56,09	»	»	1,544
0,430....	90,29	1,307	1,663	1,558

([1]) Tel que celui que nous avons indiqué dans notre premier Mémoire (note de l'Introduction).

Dans la *fig.* 8, on a pris pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les nombres qui, dans le Tableau VIII, correspondent à $h = 0^m,004$ et à $h = 0^m,002$. On a représenté tout à la fois par des courbes en traits discontinus (lignes brisées) les résultats bruts de l'expérience, et en traits pleins les courbes qui nous ont paru représenter le phénomène avec le plus de probabilité.

Fig. 8.



Malgré des irrégularités inévitables ([1]), les lois qui régissent les variations des coefficients d'égale clarté peuvent être ainsi énoncées :

Première loi. — *Les coefficients d'égale clarté dépendent de l'étendue impressionnée de la rétine : ils diminuent dans le rouge, et augmentent dans le vert, le bleu et surtout l'indigo, à mesure que cette surface diminue.*

Deuxième loi. — *Si l'on fait varier en progression géométrique l'étendue des images rétiniennes, la variation*

([1]) Elles sont surtout appréciables dans le Tableau VIII. Elles n'ont rien d'étonnant, puisque chacun des nombres qui y figurent sont les rapports de deux nombres connus, chacun à 5 pour 100 près seulement.

des coefficients d'égale clarté, rapide d'abord, puis plus lente, s'arrête lorsque la surface de cette image a atteint un certain degré de petitesse.

Cette limite de l'image est plus grande pour le rouge ($0^{mm},004$) que pour le bleu ($0^{mm},002$).

V. *Conclusions relatives aux expériences photométriques.* — Cette dernière loi nous semble capitale au point de vue des essais de comparaison photométrique de sources diversement colorées. La variation des coefficients d'égale clarté, si elle continuait indéfiniment, serait un nouvel élément de complication qui rendrait le problème véritablement insoluble. Ces variations sont en effet énormes, lorsqu'on passe d'un spectre de $0^{mm},008$ de haut à un spectre de $0^{mm},004$. Pour en juger, supposons que l'on compare la radiation rouge ($\lambda = 0^{\mu},670$) à l'indigo ($\lambda = 0^{\mu},430$). Le rapport des coefficients d'égale clarté passe de la valeur 1,599 à la valeur 2,717, c'est-à-dire varie dans le rapport de 1 à 1,730.

Mais toute difficulté disparaît et le rapport des coefficients d'égale clarté de deux radiations simples quelconques devient constant, ou du moins n'est plus soumis qu'à la seule influence du phénomène de Purkinje, du moment que les images rétiniennes sont plus petites que $0^{mm},002$, ou, ce qui revient au même, du moment que l'ouverture du cône sous lequel on voit l'une ou l'autre des ombres est plus petite que 45′ environ (43′ pour $0^{mm},002$ à $0^{m},16$ de distance).

Si nous nous appuyons sur la loi trouvée par O. Rood [1], que l'intensité totale d'un mélange de plusieurs couleurs est la somme des intensités de chacune des composantes,

---

[1] O.-N. ROOD, *American Journal of Sciences*, p. 81; 1878, et *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII; 1879. — *Voir* aussi GRASSMANN, *Pogg. Annalen*, t. LXXXIX, p. 82, et BRUCKE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Vienne*, octobre 1881, p. 441.

nous pourrons généraliser les résultats que nous venons de trouver [1], et dire :

Lorsqu'on se propose de comparer entre elles au point de vue de leurs clartés deux sources de couleurs différentes, on doit, pour obtenir des nombres constants, avoir soin que les ombres comparées soient vues sous un angle plus petit que 45'.

Du reste, si l'on remarque que, pour la plupart des sources de lumière employées dans la pratique, les radiations les plus réfrangibles sont peu intenses, il est évident que la limite indiquée pourra être le plus souvent, sans erreur sensible, reculée au double, soit à 1°30' environ.

VI. *Variation des coefficients d'égale clarté avec la valeur de la clarté commune.* — Les nombres que nous avons inscrits dans le Tableau VII sont relatifs au seul cas où la clarté commune à laquelle on ramène successivement toutes les parties du spectre est égale à 1 $\left(\text{égale, comme on l'a montré, à } 0{,}02564 \frac{\text{carcel}}{\text{mètre}^2}\right)$. Il est facile de calculer, au moyen de la formule $\log Q = A \log Q'$, quelles seraient les valeurs de ces mêmes coefficients si la clarté commune avait été différente.

Imaginons, à cet effet, un spectre normal dans lequel la région M du maximum et une autre région N dans le bleu aient été amenées à l'égalité de clarté, cette clarté commune étant 1. Si nous augmentons la quantité de lumière jaune dans le rapport de 1 à Q, il nous faudra, pour rétablir l'égalité, augmenter la quantité de lumière bleue dans une proportion différente Q', donnée par

$$\log Q = A \log Q'.$$

(1) Cette généralisation nous semble d'ailleurs permise, indépendamment de l'exactitude de cette loi, car les phénomènes que nous venons d'étudier sont, selon toute probabilité, de simples phénomènes d'absorption par le pigment jaune de la rétine.

Si donc C_1 est le coefficient d'égale clarté trouvé en N pour le cas de la clarté commune 1, $C_q = \frac{Q'}{Q} C_1$ sera la valeur du coefficient d'égale clarté en N pour une valeur de la clarté commune égale à Q, et l'on aura

$$\log C_q = \log C_1 + \left(\frac{1}{A} - 1\right) \log Q.$$

Nous n'effectuerons les calculs que pour le cas limite ($h < 0^{mm},002$), et pour une série de valeurs de Q comprises entre les limites pour lesquelles la loi $\log Q = A \log Q'$ a été directement vérifiée par l'expérience (Q compris entre 2,5 et 0,25). Le Tableau suivant résume les résultats des calculs ainsi effectués.

TABLEAU IX.

Variation des coefficients d'égale clarté avec la valeur de la clarté commune (1).

λ.	Quantités de lumière jaune.					
	Q = 2,5.	Q = 2,0.	Q = 1,5.	Q = 1.	Q = 0,50.	Q = 0,25.
μ 0,517...	1,933	1,933	1,933	1,933	1,933	1,933
0,500...	5,461	5,433	5,396	5,345	5,259	5,174
0,485...	12,87	12,71	12,52	12,26	11,82	11,40
0,471...	22,59	22,20	21,69	21,00	19,87	18,80
0,459...	45,38	44,37	43,09	41,36	38,56	35,94
0,449..	65,97	64,18	61,94	58,91	54,07	49,63
0,439...	98,67	95,58	91,73	86,57	78,41	71,02
0,430...	168,9	162,9	155,4	145,5	130,0	116,1

Ce Tableau fait ressortir avec la plus grande évidence le

(1) Il était complètement inutile de faire figurer dans ce Tableau les nombres relatifs aux radiations moins réfrangibles que celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},517$, puisque pour toutes ces radiations on a $A = 1$, et que par suite, pour toutes ces radiations, les coefficients d'égale clarté sont indépendants de la valeur de la clarté commune.

défaut de comparabilité des radiations bleues avec les radiations jaunes. Par exemple, au voisinage de la raie G($\lambda = 0^{\mu},430$), le nombre qui représenterait l'intensité de cette radiation par rapport au jaune, pris pour unité, varie dans le rapport de 1 à 1,455, si dans le second cas on fait usage d'un spectre dans lequel la quantité de lumière jaune est dix fois moindre que dans le premier.

Il serait facile de déduire, de la comparaison de ces nombres avec ceux des Tableaux III (Chap. VII) et V (Chap. IX) du premier Mémoire, cette loi importante que le phénomène de Purkinje est beaucoup plus intense, dans le cas de la méthode des acuités égales, que dans le cas de clartés égales; mais cette même loi ressortira beaucoup plus nettement de la discussion qui sera faite plus loin ([1]).

CHAPITRE VI.

DE LA DISTRIBUTION DE LA LUMIÈRE DANS LE SPECTRE NORMAL.

La question de la distribution de la lumière dans le spectre solaire normal ([2]) ne présente aucune difficulté, tant que nous nous bornons à considérer les radiations pour lesquelles le phénomène de Purkinje ne se produit pas. Toutes ces radiations sont en effet comparables entre elles. Pour toutes ces radiations, par conséquent, *l'intensité, rapportée à l'intensité maximum prise pour unité, est donnée par l'inverse du coefficient d'égale clarté.*

En effectuant les calculs, on trouve les nombres suivants (l'intensité maximum étant représentée par 1 000) :

([1]) *Voir* Chap. VII, § III et IV.

([2]) Abstraction faite de l'influence des réflexions, réfractions et absorptions successives qui peuvent la modifier plus ou moins.

TABLEAU X.

Intensité dans la moitié la moins réfrangible du spectre solaire.
Méthode des clartés égales, images rétiniennes $< 0^{mm},2$.

λ.	Intensités.
$0^{\mu},670$	22,55
0,625	293,7
0,589	757,6
0,561	985,2
0,555	1000
0,537	921,7
0,517	517,3

On peut toutefois aller plus loin, et se proposer de représenter par des nombres et par une courbe l'aspect général que présente à l'œil un spectre normal. Nous y parviendrons au moyen d'une convention simple, et qui nous paraît répondre assez bien au but que nous nous proposons d'atteindre.

Imaginons un spectre normal AB (*fig.* 9), dans lequel la

Fig. 9.

A M B
A' M' B'

clarté maximum serait amenée tout d'abord à avoir la valeur 1. Nous nous proposerons de chercher par quelle quantité de lumière jaune il nous faudrait éclairer les diverses parties d'un écran blanc A'B' pour que toutes ses parties produisissent sur l'œil la même impression lumineuse que la partie correspondante de l'écran blanc AB sur lequel se projette le spectre. *Nous considérerons l'intensité de la lumière jaune nécessaire pour produire en* M' *la*

même sensation de clarté qu'en M, *comme mesurant l'intensité de la région* M *du spectre.*

Les intensités ainsi définies sont faciles à calculer. Soit en effet C le coefficient d'égale clarté en M. La quantité de lumière bleue qui tombe en M dans le spectre normal proposé est $Q' = \frac{1}{C}$, puisqu'il suffit de l'augmenter dans le rapport de 1 à C pour obtenir $Q' = 1$.

Mais on a entre les quantités Q de lumière jaune et Q' de lumière bleue qui produisent la même sensation de clarté la relation

$$\log Q = A \log Q'.$$

L'intensité lumineuse Q dans la région considérée du spectre sera donc donnée par

$$\log Q = A \log \frac{1}{C}.$$

Le nombre obtenu dépend évidemment de la valeur de la clarté maximum. Dans le Tableau XI, les intensités correspondent au cas où cette clarté maximum est égale à 1.

Tableau XI.

λ.	Intensités.
0,500 μ	194,4
0,485	92,47
0,471	59,65
0,459	34,05
0,449	26,58
0,439	20,17
0,430	13,80

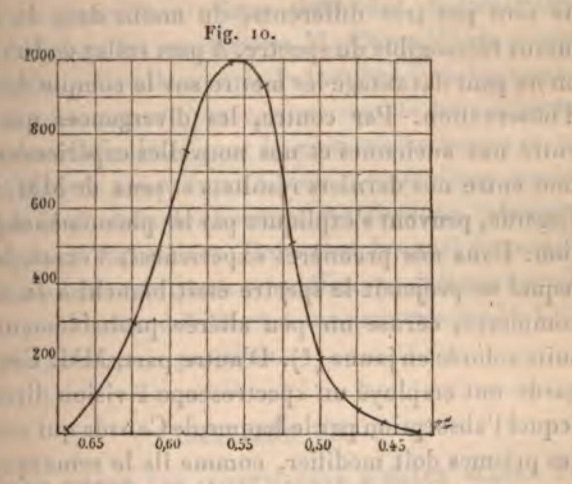
Il est important de remarquer que le calcul qui nous a conduits à ces nombres n'est en réalité exact que pour les deux premiers. Dans tous les autres cas, en effet, on s'est trouvé admettre l'exactitude de la formule logarithmique

au delà des limites atteintes dans les expériences de vérification.

Si l'on prend comme abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les intensités qui figurent dans les Tableaux X et XI, on obtient la courbe de la *fig.* 10.

Il est intéressant de rapprocher ces nombres de ceux qui ont été obtenus par divers observateurs. Cette comparaison n'est malheureusement possible que pour les radiations moins réfrangibles que celle de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},517$, en particulier parce que nous ignorons dans

Fig. 10.



quelles conditions de clarté ont été obtenus les nombres relatifs au bleu et à l'indigo.

TABLEAU XII.

Raies du spectre.	Fraunhofer (¹).	Vierordt (²).	M. et N (³).	Crova (⁴).	M. et N (⁵).
C.....	61	80	80	28,6	61
D.....	576	696	768	451	760
E.....	603	462	400	218	720

(¹) Méthode fondée sur le principe des clartés égales. — *Denskchriften der Bayrischen Akademie*, 1813. — (²) Méthode fondée sur une générali-

Les divergences entre les nombres obtenus par divers observateurs sont, comme on le voit, considérables. En particulier, les nombres trouvés par M. Crova s'écartent beaucoup, tout aussi bien dans le rouge que dans le vert, de tous les autres. A part les expériences de Vierordt, que nous avons démontré reposer sur un principe inexact ([1]), on ne peut les mettre uniquement sur le compte de la diversité des méthodes employées; nous montrerons en effet un peu plus loin que les deux méthodes des clartés égales et des acuités égales conduisent à des nombres qui ne sont pas très différents, du moins dans la partie la moins réfrangible du spectre. A part celles de Fraunhofer, on ne peut davantage les mettre sur le compte des erreurs d'observation. Par contre, les divergences qui existent entre nos anciennes et nos nouvelles expériences, et surtout entre nos derniers résultats et ceux de MM. Crova et Lagarde, peuvent s'expliquer par les phénomènes d'absorption. Dans nos premières expériences, l'écran blanc sur lequel se projetait le spectre était blanchi à la céruse du commerce, céruse un peu altérée probablement, et par suite colorée en jaune ([2]). D'autre part, MM. Crova et Lagarde ont employé un spectroscope à vision directe, dans lequel l'absorption par le baume de Canada qui sert à coller les prismes doit modifier, comme ils le remarquent eux-

---

sation *hypothétique* de la loi de Bouguer-Masson. — *Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Starke des farbigen Lichtes*, Tübingen, 1871. — ([3]) Premier Mémoire, Chap. VIII, *principe des acuités visuelles égales*. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 11 octobre 1880. ([4]) Principe des acuités visuelles égales. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 959, décembre 1881, et *Journal de Physique*, 1882. — ([5]) Ces nombres sont déduits par interpolation de ceux du Tableau X.

([1]) Premier Mémoire, Chap. II.

([2]) Il est important de remarquer qu'à cette époque nous avions soin de renouveler fréquemment la couche blanche, toujours avec la même céruse, de sorte que (*voir* note de l'Introduction) les lois obtenues dan notre premier travail ne perdent rien de leur exactitude.

mêmes, et dans des proportions inconnues d'avance, la distribution de la lumière dans le spectre.

En résumé, on doit conclure de l'examen des nombres inscrits dans le Tableau XII que le problème de la recherche de la distribution de la lumière dans le spectre est tout aussi difficile, sinon insoluble, que celui de la distribution de la chaleur dans ce même spectre, problème souvent abordé également, sans que jamais deux observateurs différents soient parvenus à des nombres concordants.

Prendre pour base d'une méthode photométrique, comme le proposait récemment M. Crova ([1]), la mesure préalable de la distribution de la lumière dans les spectres des deux sources à comparer, nous semble donc présenter de grandes difficultés, pour le moment du moins et tant que l'on ne sera pas parvenu à tenir compte d'une manière précise de l'influence de chacune des réflexions, réfractions et absorptions successives. Dans tous les cas, de pareilles corrections seront toujours très délicates, et il nous semble difficile que la méthode si ingénieuse proposée par M. Crova puisse jamais devenir pratique.

CHAPITRE VII.

RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS D'ÉGALE CLARTÉ ET LES COEFFICIENTS D'ÉGALE ACUITÉ VISUELLE.

I. Nous pouvons aborder maintenant l'étude d'une question, capitale à notre avis, et que nous n'avions fait qu'effleurer dans notre premier travail ([2]). Les deux mé-

---

([1]) *Voir* en particulier le second article sur la photométrie, publié par M. Crova dans la *Revue scientifique* du 17 juin 1882, p. 755.

([2]) Chap. III, note. Les résultats contenus dans ce Chapitre ont été exposés, en partie du moins, au Congrès de la Rochelle (août 1882), grâce à l'obligeance de M. Brillouin, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, auquel nous adressons de nouveau ici tous nos remerciements.

thodes photométriques, également rationnelles, que nous avons exposées précédemment, l'une fondée sur le principe des clartés égales, l'autre sur celui des acuités visuelles égales, sont-elles équivalentes? On se rappelle que des essais faits avec des sources de lumière artificielles (lampes et verres colorés) nous avaient conduits à répondre négativement à cette question. C'est ce qui ressortira encore mieux de mesures effectuées par ces deux méthodes et *avec un appareil identique*, sur les diverses radiations simples du spectre.

Il semble, à première vue, qu'il suffit de comparer les nombres inscrits dans le travail actuel à ceux que nous avons publiés dans notre Mémoire. Cette comparaison serait toutefois d'une exactitude douteuse, car les régions directement étudiées ne sont pas les mêmes, et, pour permettre la comparaison, il nous faudrait faire une série d'interpolations toujours un peu incertaines. D'autre part, ce qui est plus important, l'appareil avait été un peu modifié; l'écran dans l'un des cas était blanchi à la céruse et au sulfate de baryte dans l'autre. L'une des lentilles, d'autre part, avait été changée et enfin, dans nos premières expériences, pour les radiations les plus réfrangibles du spectre, on avait supprimé l'un des deux prismes du spectroscope. Notons, pour terminer, que l'œil d'un même observateur peut n'être pas resté identique à lui-même à deux ans d'intervalle.

Toutes les mesures relatives à l'acuité visuelle (1) ont donc été reprises par le même appareil qui venait d'être employé à l'étude des coefficients d'égale clarté et avec un écran blanc de même nature. Elles nous ont conduit aux nombres suivants, rapportés au spectre normal :

---

(1) *Voir*, pour les détails, le premier Mémoire, Chap. IV, § III.

TABLEAU XIII.

Acuité visuelle V = 0,33, *correspondant à une quantité de lumière jaune* Q = 0,25.

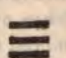
Moyenne de cinq séries d'observations.

λ.	C. e. a (1).	C. e. c (2).	$\frac{C.c.a}{C.e.c}$.
μ 0,670......	41,91	44,33	0,945
0,625......	2,562	3,405	0,753
0,589......	1,271	1,315	0,967
0,561......	1,004	1,015	0,989
0,537......	1,160	1,100	1,055
0,517......	2,281	1,933	1,180
0,500......	11,64	5,196	2,240
0,485......	35,64	11,40	3,127
0,471......	82,88	18,80	4,408
0,459......	185,6	35,94	5,164
0,449......	281,3	49,63	5,668 (3)

(1) Coefficients d'égale acuité.
(2) Coefficients d'égale clarté.
(3) Plusieurs remarques doivent être faites au sujet des nombres inscrits dans ce Tableau :

1° Les coefficients d'égale clarté dépendent de l'étendue des images rétiniennes, du moins tant que leur étendue est plus grande que $0^{mm},2$, et il en doit être de même pour les coefficients d'égale acuité, quoique cette

Fig. 11.



question n'ait pas été étudiée. Pour pouvoir comparer les deux coefficients, il serait donc nécessaire que les surfaces des images rétiniennes fussent les mêmes dans les deux cas, c'est-à-dire que les images dans l'œil des ombres fussent exactement de même étendue que l'image de l'objet dont on se propose de distinguer les détails. Il est encore plus simple et tout aussi exact de se placer dans des conditions telles que les images rétiniennes, soit des ombres, soit de l'objet, soient plus petites que $0^{mm},2$. Cette condition est réalisée pour les coefficients d'égale clarté, car les nombres inscrits dans le Tableau XIII sont ceux qui figurent dans la co-

Le coefficient minimum (intensité maxima) correspond, pour les acuités visuelles égales, à $\lambda = 0^{\mu},558$, et pour les clartés égales à $\lambda = 0^{\mu},555$, sensiblement.

Si l'on prend pour abscisses les longueurs d'onde, pour ordonnées les valeurs du rapport $\frac{C.e.a}{C.e.c}$ inscrites dans ce Tableau, on obtient la courbe dessinée en traits pleins de la *fig.* 12.

II. De l'examen, soit des nombres inscrits dans le Tableau XIII, soit de la courbe de la *fig.* 12, on peut tirer les conclusions suivantes :

Le spectre se partage nettement, au point de vue de la question qui nous occupe, en deux régions, limitées sensiblement à la radiation $\lambda = 0^{\mu},517$, c'est-à-dire, selon toute probabilité, à la région même à partir de laquelle le phénomène de Purkinje devient sensible.

Dans la partie du spectre la moins réfrangible jusqu'en cette région, malgré quelques irrégularités de la courbe [1], on peut dire que les coefficients d'égale acuité restent voisins des coefficients d'égale clarté, ou plutôt que le

---

lonne 7 du Tableau IX. Il en est de même des coefficients d'égale acuité, car l'objet employé (*fig.* 11) avait $0^{m},005$ de côté et était regardé à $1^{m},10$ de distance, ce qui correspond à une image rétinienne de $0^{mm},075$ environ de côté.

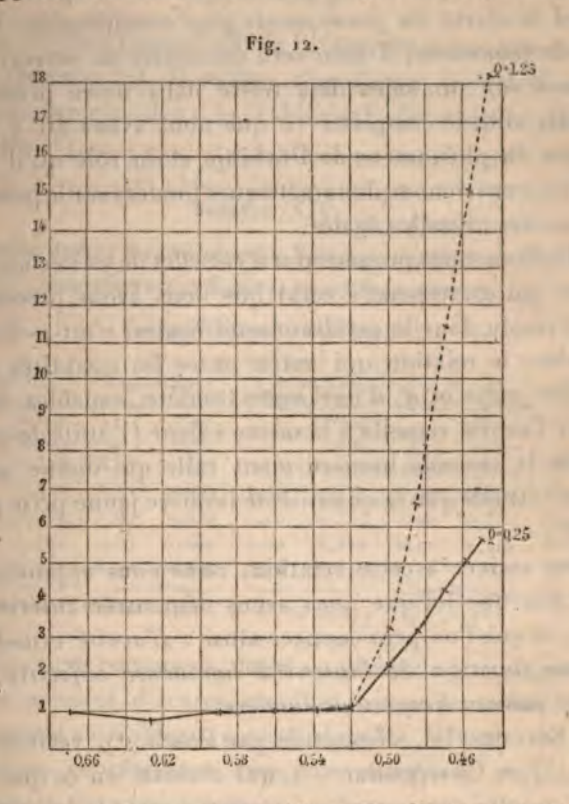
2° Une autre condition nécessaire pour que les deux séries de nombres soient comparables, c'est qu'ils soient relatifs à une même intensité d'éclairage dans le jaune. Or, l'expérience a montré que, pour l'observateur auquel se rapportent tous ces nombres, une acuité visuelle $V = 0,33$ était obtenue, très sensiblement, en éclairant l'objet par une bougie placée à 4^{m}. Puisque nous avons représenté par 1 la quantité de lumière envoyée par une bougie placée à 2^{m}, l'acuité visuelle $V = 0,33$ correspond à une quantité de lumière jaune égale à 0,25.

[1] Une erreur sur les longueurs d'onde des régions étudiées dans le rouge expliquerait immédiatement ces irrégularités. Or, le signe employé pour l'acuité visuelle ayant $0^{m},005$ de côté, et le spectre prismatique étant beaucoup moins étalé dans le rouge que dans le bleu, il y a nécessairement incertitude au sujet de la longueur d'onde exacte à laquelle se rapportent chacune des mesures d'égale acuité effectuées dans le rouge

rapport $\frac{C.e.a}{C.e.c}$ ne croît que lentement lorsque la longueur d'onde diminue.

Dans la partie la plus réfrangible du spectre ($\lambda < 0^{\mu},517$), le rapport des deux coefficients augmente régulièrement

Fig. 12.



et avec une très grande rapidité. En d'autres termes, si l'on compare deux radiations, l'une jaune, l'autre bleue, de longueur d'onde $0^{\mu},460$ par exemple, et qu'on les amène à l'égalité de clarté, la quantité de lumière bleue est tout à fait insuffisante pour permettre de distinguer les objets aussi bien qu'avec cette quantité de lumière jaune, et il nous faudra, pour obtenir une distinction également fa-

cile, employer environ cinq fois plus de lumière bleue.

Ces différences entre les deux coefficients sont donc considérables, mais elles le deviennent beaucoup plus si, au lieu de nous adresser à un spectre dans lequel la clarté maxima n'est que 0,25, nous examinons un spectre dans lequel la clarté du jaune serait plus considérable. Mais, pour le démontrer, il nous sera nécessaire de revenir tout d'abord sur un sujet déjà traité dans notre précédent travail, afin de compléter ce que nous avons dit à cette époque du phénomène de Purkinje et du rôle qu'il joue dans les expériences photométriques fondées sur le principe des acuités visuelles égales.

III. Nous nous proposerons à cet effet de traiter un problème qui correspond à celui que nous avons précédemment résolu dans le cas des clartés égales, c'est-à-dire de chercher la relation qui existe entre les quantités q de lumière jaune et q' d'une autre lumière, capables de ramener l'acuité visuelle à la même valeur (l'unité de quantité de la seconde lumière étant celle qui donne même acuité visuelle que la quantité de lumière jaune prise pour unité).

Pour arriver à cette relation, nous nous appuierons :

1° Sur une loi que nous avons démontrée antérieurement, et que l'on peut énoncer ainsi : *L'acuité visuelle* V *est une fonction de l'intensité lumineuse objective, qui diffère suivant l'espèce de lumière.*

2° Sur une loi, démontrée par Posch (¹), vérifiée par Sous (²) et Charpentier (³), qui consiste en ce que l'acuité visuelle varie assez exactement comme le logarithme de la quantité de lumière. Si nous admettons que cette dernière loi soit exacte pour chacune des radiations simples

---

(¹) *Archiv f. Augen und Ohrenheilkunde*, t. I, 1876.

(²) *Bordeaux-Médical*, 1878.

(³) *L'Examen de la vision* (O. Doin, éd.), p. 108; 1881.

du spectre, nous serons conduits à écrire

$$(1) \qquad V - v = M \log q = MB \log q',$$

d'où

$$(2) \qquad \log q = B \log q'.$$

Pour vérifier l'exactitude de la formule (1) et, par suite, de la formule (2), il suffira d'appliquer le calcul aux nombres inscrits dans le Tableau V de notre premier Mémoire ([1]).

TABLEAU XIV.

Relation entre l'acuité visuelle V et les quantités de lumière, pour diverses radiations simples du spectre.

$$(V - 0,33 = 0,212\, B \log q').$$

	$\lambda \geqq 0^\mu,507$.		$\lambda = 0^\mu,497$.		$\lambda = 0^\mu,458$.		$\lambda = 0^\mu,442$.		$\lambda = 0^\mu,428$.	
ob-rvée.	q.	V calculée.	q'.	V calculée.	q'.	V calculée.	q'.	V calculée.	q'.	V calculée.
,47...	5,00	0,478	8,18	0,477	"	"	"	"	"	"
,42...	2,67	0,420	3,71	0,422	5,48	0,417	6,51	0,421	"	"
,33...	1,00	0,330	1,00	0,330	1,00	0,330	1,00	0,330	1,00	0,330
,26...	0,48	0,262	0,38	0,262	0,22	0,252	0,21	0,254	0,18	0,254
,22...	0,33	0,232	0,23	0,227	0,13	0,225	0,12	0,227	0,10	0,228
	B = 1,000		B = 0,761		B = 0,559		B = 0,530		B = 0,481	

Si l'on tient compte du degré de précision que comportent les mesures d'acuité visuelle, on sera amené, par l'examen de ce Tableau, à considérer les formules (1) et (2) comme représentant avec une exactitude suffisante les résultats des expériences.

De l'exactitude de la formule (2), nous pourrons déduire, comme dans le cas des clartés égales, que si l'on fait

([1]) *Annales de Chimie et de Physique, loc. cit.*, Chap. IX, § III. — Dans ce Tableau, que nous reproduisons textuellement, en y ajoutant seulement les résultats du calcul, l'unité de quantité de lumière jaune est quatre fois moindre que dans le Mémoire actuel.

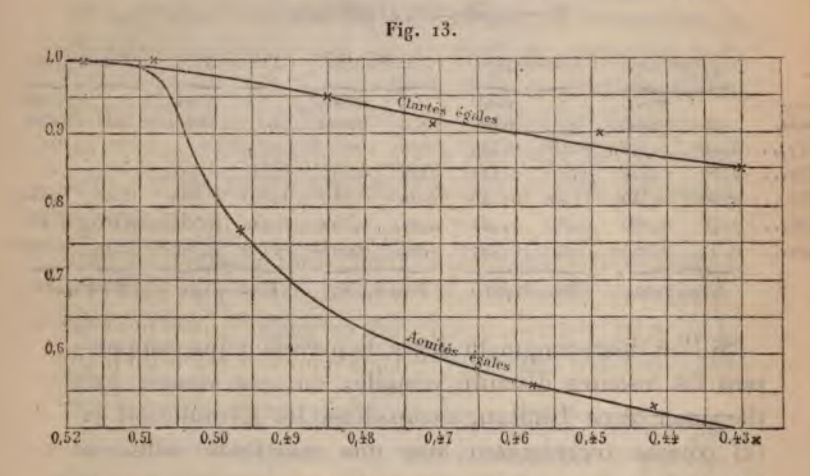
varier dans le rapport de 1 à q la clarté de la région la plus intense du spectre, le coefficient d'égale acuité relatif à une région quelconque du spectre passe de la valeur C_1 à la valeur C_q donnée par l'équation

$$\log C_q = \log C_1 + \frac{1-B}{B} \log q \quad (^1).$$

D'autre part, si l'on remarque que la constante B est au plus égale à l'unité, on pourra considérer l'intensité du phénomène de Purkinje, tel qu'il ressort des expériences fondées sur le principe des acuités visuelles égales, comme mesurée par la valeur de $1 - B$ (²).

IV. Il est intéressant de comparer les valeurs de B que nous venons d'obtenir à celles de A, trouvées pour les

Fig. 13.



mêmes longueurs d'onde et *dans les mêmes circonstances*. La *fig.* 13 permet d'effectuer commodément cette comparaison. Dans cette figure, construite à la même échelle que les *fig.* 4 et 5, la courbe supérieure correspond aux

(¹) *Voir* Chap. V, § VI.
(²) *Voir* Chap. IV, § III

valeurs que prend A pour des images rétiniennes plus petites que $0^{mm},2$ (intensité du phénomène de Purkinje devenue constante [1])]. La courbe inférieure correspond aux valeurs de B déduites du Tableau précédent. Il est important de remarquer que ces valeurs de B correspondent également à des images rétiniennes plus petites que la limite que nous venons de rappeler. Ces dernières sont, en effet, comprises entre $0^{mm},11$ et $0^{mm},05$ environ.

De la comparaison de ces deux courbes résulte immédiatement la loi suivante :

Le phénomène de Purkinje, tel qu'il ressort des expériences fondées sur l'acuité visuelle, se produit avec une intensité de beaucoup supérieure à celle avec laquelle il se manifeste dans les expériences fondées sur les clartés égales.

En d'autres termes, *les coefficients d'égale acuité augmentent et diminuent beaucoup plus rapidement que les coefficients d'égale clarté pour une même variation de l'intensité objective (clarté) du jaune* [2].

V. Un fait capital ressort de là : c'est que les inégalités *que nous avons constatées plus haut, entre les coefficients d'égale acuité et les coefficients d'égale clarté, s'accentuent très rapidement lorsque l'intensité de l'éclairage augmente.* Ces inégalités deviendraient énormes, en comparaison de celles que nous avons signalées plus haut (Tableau XIII), si l'on considérait ce qui se passe pour des degrés usuels d'éclairage [3]. Déjà pour une clarté du jaune

---

(1) *Voir* Chap. V, § IV.

(2) Nous avons trouvé, par exemple, que, pour la radiation $\lambda = 0^{\mu},430$, le coefficient d'égale clarté variait dans le rapport de 116,1 à 168,9 ou de 1 à 1,455 seulement, lorsque la clarté du jaune variait dans le rapport de 1 à 10 (*voir* le Tableau IX). Dans les mêmes conditions, le coefficient d'égale acuité, pour la même région, varierait dans le rapport de 1 à 10,6, c'est-à-dire dans une proportion 7,34 fois plus considérable.

(3) Nous entendons par là les intensités d'éclairage qui permettent de lire facilement et sans fatigue, celle par exemple donnée par l'étalon Carcel placé à 1^{m} de distance.

égale à 1,25 (1), c'est-à-dire encore très faible, on obtient les valeurs suivantes du rapport $\frac{C.e.a}{C.e.c}$:

Tableau XV.

λ.	C.e.a.	C.e.c.	$\frac{C.e.a}{C.e.c}$.
0,517.......	2,281	1,933	1,180
0,500.......	16,98	5,369	3,162
0,485.......	81,65	12,40	6,585
0,471.......	242,5	21,41	11,33
0,459.......	640,9	42,40	15,11
0,449.......	1108,0	60,73	18,24

La courbe en trait discontinu de la *fig.* 12 a été construite en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les valeurs du rapport $\frac{C.e.a}{C.e.c}$ inscrites dans le Tableau XV.

VI. Les conséquences des phénomènes que nous venons d'étudier et des lois qui les régissent sont nombreuses; nous en exposerons ici quelques-unes.

Conséquences physiologiques. — 1° Le fait que les variations du rapport des deux coefficients commencent à devenir brusquement très rapides à partir du point même du spectre où le phénomène de Purkinje devient sensible nous semble indiquer autre chose qu'une coïncidence fortuite. Il nous paraît extrêmement probable que ces deux faits reconnaissent une seule et même cause. Admettons, par exemple, la théorie de Young-Helmholtz de trois sensations fondamentales, rouge, verte et bleue. Nous voulons dire par ce qui précède que le phénomène de Purkinje, ainsi que la grande inégalité dans le bleu des deux coefficients seraient deux propriétés spéciales aux éléments percepteurs du bleu (2).

(1) Étalon Carcel placé à $5^m,50$ de distance environ.

(2) Il y a bien, comme nous l'avons montré, une variation sensible,

2° Ces mêmes faits nous semblent pouvoir expliquer, en partie du moins, comment il se peut faire que la dispersion par les milieux de l'œil ne nous gêne en rien pour la distinction des objets. Les résultats obtenus par nous peuvent en effet s'énoncer sous cette forme : *La distinction nette des objets est presque exclusivement due à l'éclairage produit par la moitié la moins réfrangible du spectre normal*. Or c'est pour cette moitié la moins réfrangible que la dispersion par les milieux réfringents transparents est la moins sensible, pour une même différence de longueur d'onde.

VII. *Conséquences relatives à la Photométrie des sources colorées*. — Les conséquences relatives à la Photométrie ne nous semblent pas moins importantes :

1° Il est bien évident que le but que l'on se propose dans l'éclairage public ou privé est moins de produire sur l'œil une impression lumineuse plus ou moins intense que de nous faire *distinguer* les objets qui nous entourent, de nous permettre, par exemple, de lire avec facilité. A égale clarté, par conséquent, la supériorité des sources jaunes (becs de gaz intensifs, lampes électriques à incandescence), sur les sources de lumière plus riches en radiations bleues (lumière de l'arc électrique) est incontestable [1]. Il n'y a donc réel

---

quoique relativement faible, du rapport des deux coefficients entre le rouge et le vert. Mais il ressort nettement de l'examen de la *fig.* 12 que ces variations présentent une allure toute différente de celles qui ont lieu dans le bleu, et doivent par conséquent être attribuées à une cause complètement différente.

[1] On peut objecter que la distinction des détails des objets qui présentent des traits d'un noir absolu (absence complète de lumière), tels que celui qui nous a servi dans nos mesures d'acuité visuelle, ne présente qu'un cas particulier, limite de la distinction nette des objets. Mais il est facile de constater, par l'expérience et la théorie, que l'avantage des sources jaunes sur les sources bleues subsiste tout entier dans le cas de la distinction des objets présentant des ombres dégradées, comme par exemple les plis d'une draperie. Imaginons pour le démontrer qu'on éclaire une draperie grise ou blanche, d'abord par une source jaune, puis par une source bleue de même clarté. Les détails des ombres des plis ressortiront beaucoup mieux dans le premier cas que dans le second. En effet,

II. La quantité de lumière étalon étant définie, pour connaître la valeur pratique d'une source quelconque, on déterminera tout d'abord : 1° son coefficient d'égale clarté ; 2° son coefficient d'égale acuité visuelle. La définition, dans le cas actuel, de ces deux coefficients, ne présente d'ailleurs aucune difficulté. Imaginons tout d'abord les deux sources à comparer placées à la même distance de l'écran (celle à laquelle doit être placée la lampe étalon pour envoyer sur l'écran la quantité de lumière prise pour unité). En général, les deux quantités de lumière ne seront égales ni au point de vue des clartés, ni au point de vue des acuités visuelles, et, pour parvenir dans chacun des cas à l'égalité, nous devrons accroître la quantité de lumière de la source étudiée dans un certain rapport. Ces deux nombres, qui expriment les valeurs de ces deux rapports, seront, l'un le coefficient d'égale clarté C.*e*.*c*, l'autre le coefficient d'égale acuité *C*.*e*.*a*.

Ces nombres ont, du reste, une signification nette : ils représentent combien de sources identiques à la source étudiée il faut placer à la distance choisie pour obtenir dans les deux cas le même effet que celui produit par la source étalon placée à cette même distance.

3° Les valeurs de ces deux coefficients ne donnent les pouvoirs éclairants de la source étudiée que dans un cas particulier. Pour connaître quelles seront les valeurs de cette source dans tous les cas possibles, il faudra, mais il suffira de déterminer deux autres nombres, à savoir les valeurs des constantes A et B qui entrent dans les deux formules :

$$\log Q = A \log Q' \text{ (clartés égales)}$$

et

$$\log q = B \log q' \text{ (acuités égales)}.$$

La détermination de ces deux derniers nombres, qui ne présente aucune difficulté, jointe à celle des deux coefficients, nous semble résoudre le problème de la photométrie

des sources colorées de la manière la plus complète et la plus générale [1].

III. Dans tout ce qui précède, nous avons envisagé le problème de la photométrie des sources colorées dans toute sa généralité, et nous n'avons fait aucune hypothèse sur la nature des sources que l'on étudiait. Mais le problème se simplifie, et le nombre des mesures nécessaires peut être réduit de moitié, si nous nous bornons à envisager les sources employées pour l'éclairage ordinaire. Toutes ces

---

[1] C'est ce qu'un exemple numérique fera ressortir plus facilement :

Imaginons que l'on ait à comparer à la lampe Carcel une source bleue qui ait les mêmes propriétés physiologiques que la radiation $\lambda = 0^{\mu},496$ du spectre. Nous supposerons (pour pouvoir utiliser les données numériques de ce Mémoire) que la distance type de la source Carcel ait été choisie égale à 10^{m} (acuité visuelle voisine de 0,33). On trouvera par exemple $C.e.c = 1$, et par suite (tableaux IV, XIII et XIV) :

$$C.e.c = 1, \qquad A = 0{,}967;$$
$$C.e.a = 2{,}65, \qquad B = 0{,}761.$$

Ces deux valeurs des coefficients signifient, comme on l'a vu, qu'*une* seule source bleue, placée à 10^{m}, produit la même clarté que la lampe Carcel étalon placée à la même distance; mais qu'il faut 2,65 sources bleues identiques, placées à 10^{m}, pour obtenir la même acuité visuelle que celle donnée par l'étalon Carcel placé dans les mêmes conditions.

Imaginons maintenant que la source étudiée soit destinée à être placée à 5^{m} de la surface que l'on veut éclairer. Nous nous proposons de connaître quelle est, dans ces conditions, la valeur de cette source. Il nous suffit, pour y arriver, d'imaginer que la lampe Carcel ait été rapprochée à 5^{m}, ce qui revient à augmenter, dans le rapport de 1 à 4, la quantité de lumière jaune prise pour terme de comparaison. Les deux coefficients nouveaux seront alors donnés par les formules précédemment démontrées :

$$\log C'.e.a = \log C.e.a + \frac{1 - B}{B} \log Q,$$
$$\log C'.e.c = \log C.e.c + \frac{1 - A}{A} \log Q.$$

On trouve, en effectuant les calculs,

$$C'.e.a = 4{,}098 \quad \text{avec} \quad C'.e.c = 1{,}048.$$

Une seule source bleue suffira encore, à très peu de chose près, pour produire la même clarté que la lampe Carcel placée à 5^{m}; mais il faudra un peu plus de quatre sources bleues pour donner la même acuité visuelle que l'étalon Carcel placé à cette même distance.

sources en effet sont constituées par des particules solides rendues incandescentes par la température plus ou moins élevée à laquelle elles sont portées.

Or, comme le fait remarquer M. Crova [1], à chaque température correspond, quelle que soit la matière incandescente, une radiation complexe, mais de composition déterminée. Ce qui différentie donc uniquement deux sources à la même température optique, c'est l'intensité [2] totale des radiations, ou encore, ce qui revient au même, l'intensité de l'une des radiations simples qui les composent, la radiation spectrale rouge par exemple, l'intensité de la radiation rouge de même espèce de l'étalon Carcel étant prise pour unité.

Remarquons maintenant que des quatre quantités caractéristiques d'une source donnée $C.e.c$, $\frac{C.e.a}{C.e.c}$, A et B, trois d'entre elles, les trois dernières, dépendent uniquement de la composition de la radiation émise par la source. Elles sont donc, toutes les trois, uniquement fonction de la température de la source, température que l'on pourra estimer au moyen du spectropyromètre de M. Crova. Quant à la quatrième, pour une même température optique t, elle varie, il est facile de le démontrer, en raison inverse de l'intensité i de la radiation rouge, de telle sorte que l'on peut écrire

$$C.e.c = \frac{1}{i} f(t). \tag{1}$$

On voit par cet exposé comment nous pourrons parvenir à simplifier le problème dans la pratique. Par une série d'expériences préliminaires, on dressera une série de

---

[1] *Étude des radiations émises par les corps incandescents. Mesure optique des hautes températures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, 1880).

[2] On peut parler ici d'intensité, puisqu'il s'agit de comparer des radiations de même espèce.

Tableaux donnant pour les trois quantités $\frac{C.e.a}{C.e.c}$, A et B, leurs valeurs en fonction de la température optique, et enfin un quatrième Tableau donnant les valeurs de la fonction de la température optique $f(t)$ définie par l'équation (1).

Ces quatre séries de déterminations devront être faites évidemment par certain nombre d'observateurs ayant une vue parfaite au point de vue de la distinction des couleurs, et l'on devra prendre la moyenne des résultats obtenus par eux.

Une fois ces Tableaux dressés, l'étude d'une source sera complète par la détermination : 1° de sa température optique ; 2° de l'intensité de sa radiation rouge, comparée à celle de la radiation rouge de la source étalon. Ces deux mesures étant physiques (puisque l'on n'aura jamais à comparer que des radiations de même espèce) pourront être effectuées par un observateur quelconque. Elles pourront être faites sans difficulté par l'emploi du spectrophotomètre de M. Crova.

Ces deux déterminations se trouvent même se réduire à la seule détermination de la température optique, si nous adoptons, pour en mesurer l'intensité i, la radiation rouge de longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},673$, que M. Crova a prise pour terme de comparaison dans la mesure optique des hautes températures.

Il est important de remarquer que le problème ainsi posé se simplifie encore, tant qu'il ne s'agit que de comparer des sources dont les températures optiques seront inférieures à une certaine limite que l'expérience directe seule pourra permettre de déterminer. En effet, pour toutes ces sources, les radiations bleues se trouveront être en si faibles proportions que les quantités A et B pourront être sans erreur sensible considérées comme égales à 1. La détermination des deux coefficients d'égale clarté et d'égale acuité sera néanmoins nécessaire dans tous les cas, puisqu'il ressort

de nos expériences que leur rapport varie dans une proportion notable ($\frac{1}{5}$ environ), entre le rouge et le vert spectraux (¹).

RAPPORT SUR LES MACHINES ÉLECTRODYNAMIQUES APPLIQUÉES A LA TRANSMISSION DU TRAVAIL MÉCANIQUE DE M. MARCEL DEPREZ;

PAR M. CORNU, RAPPORTEUR.

A l'occasion des Communications de M. Tresca sur les expériences de M. Marcel Deprez, une Commission fut, sur la proposition de M. le Secrétaire perpétuel, nommée pour examiner de nouvelles expériences (séance du 19 février 1883). M. Cornu, au nom de la Commission, rend compte ainsi qu'il suit de la mission qui lui a été confiée.

Le problème du transport à grande distance de la force, par l'intermédiaire d'un courant électrique, intéresse à la fois l'Industrie et la Science. En effet, si l'on pouvait utiliser la totalité ou même seulement une partie minime des forces naturelles, telles que celles des torrents, des marées, etc., qui sont perdues par suite de la distance des régions où elles se développent, l'industrie trouverait, sous une forme inépuisable, l'aliment qu'elle emprunte aux combustibles minéraux, dont l'abondance n'est pas indéfinie et sur l'avenir desquels les économistes ne sont pas sans inquiétude.

La Science, de son côté, ne peut rester indifférente à la solution de ce grand problème, dont elle a fourni tous les éléments, énoncé toutes les lois. Les ingénieurs viennent puiser chez elle les principes, sources de leurs progrès incessants, et en échange lui apportent des engins nouveaux,

(¹) *Voir* BRÜCKE, *loc. cit.*, p. 442; 1881.

d'une puissance croissante, qui lui permettent de pousser plus avant ses investigations et de préparer l'avenir.

Comme pour la plupart des grands progrès industriels modernes, c'est dans le laboratoire du savant qu'on trouve l'origine de cette belle question : le premier exemple de transport de la force à distance a été en effet accompli par Faraday. En poussant l'aimant inducteur dans la bobine induite, Faraday faisait dévier l'aiguille de son galvanomètre : l'effort de sa main produisait donc, à quelques mètres de distance, un effort sur l'aiguille par l'intermédiaire d'un courant électrique, effort minuscule, il est vrai, mais qui est véritablement le germe de tous les progrès ultérieurs.

Gauss et Weber augmentèrent la distance de transmission et la grandeur de l'effort. Aujourd'hui on cherche à transmettre à plusieurs dizaines de kilomètres ou de myriamètres la force motrice nécessaire à une puissante usine; et de plus on demande que l'opération soit économique.

C'est là en effet ce qui constitue la difficulté du problème, dont les trois termes caractéristiques sont :

1° Transporter par l'intermédiaire du courant électrique une quantité d'énergie considérable ;

2° La transporter à une grande distance ;

3° Faire en sorte que le prix de revient spécifique (c'est-à-dire rapporté à la quantité d'énergie transmise) des machines et des conducteurs intermédiaires ne dépasse pas une valeur donnée.

Ces trois termes sont également importants ; car, si l'on consent à supprimer l'un d'eux, les difficultés disparaissent, le problème devient facile, sinon résolu depuis longtemps.

Il semble qu'on doive ajouter comme quatrième terme une condition à laquelle les mécaniciens accordent généralement une importance capitale, à savoir que le rendement, c'est-à-dire le rapport du travail transmis au travail dépensé, soit aussi élevé que possible.

Dans les conditions spéciales où le problème du transport

de la force se pose, la question de rendement n'est qu'accessoire, car il s'agit le plus souvent de mettre en œuvre des forces inutilisées par l'éloignement de leur source; aussi, quelque faible que soit la proportion utilisée, pourvu qu'elle revienne à bon marché, le résultat sera toujours avantageux. Néanmoins il est évident que la solution du problème sera d'autant plus parfaite que le rendement obtenu sera plus élevé.

Il pourrait paraître utile, pour mieux juger l'état de la question, de rappeler les essais de transport électrique d'énergie exécutés dans ces dernières années, soit en France, soit à l'étranger; mais cette énumération, même succincte, des principaux essais nous entraînerait hors des limites imposées à ce Rapport et n'aurait qu'un intérêt secondaire. Ces essais, si intéressants qu'ils soient, au point de vue historique, ne remplissent pas pour la plupart l'une des trois conditions indispensables indiquées plus haut.

En effet, la quantité de travail transmis est parfois notable, comme dans l'expérience de Sermaize, dans le chemin de fer électrique de MM. Siemens et dans de récentes installations faites aux mines de la Peronnière et de Blanzy; mais la distance, c'est-à-dire la résistance des fils conducteurs, est très faible (quelques ohms au plus); d'autres fois la résistance est plus considérable, mais alors la quantité de travail utile transmis est insignifiante; de plus, dans la majeure partie des cas, aucune disposition sérieuse n'a été prise pour mesurer d'une manière précise le travail dépensé ou le travail recueilli.

La seule expérience où l'on ait cherché à remplir les conditions réelles du problème est celle de Miesbach-Munich, exécutée par M. Deprez à une distance de 57^{km}; la jonction établie par les fils télégraphiques représentait une résistance totale de 950 ohms, et le travail transmis a dépassé $\frac{1}{2}$ cheval. Le télégramme de félicitations que le Dr Von Beetz, Président du Comité technique de l'Exposi-

tion, a adressé, le 2 octobre 1882 à l'Académie, pour annoncer le succès de l'expérience, témoigne de l'importance du résultat acquis : la violence des polémiques qui s'élevèrent à ce propos suffirait peut-être à elle seule à prouver que l'auteur avait, sinon résolu le problème, du moins en avait touché de bien près la solution.

Nous n'avons point à examiner ni à juger cette expérience, exécutée dans des conditions imparfaites et pour laquelle d'ailleurs les mesures électriques et dynamiques sont notoirement insuffisantes.

Le rôle de votre Commission doit donc se borner à exposer succinctement les résultats des expériences auxquelles elle a pris part ; elles ont d'autant plus d'intérêt qu'elles sont le complément et la confirmation de celles dont l'un de nous a rendu compte en détail dans les séances des 19 et 26 février 1883.

Ces expériences ont été exécutées le 4 mars dernier aux Ateliers du Chemin de fer du Nord, gracieusement mis à la disposition de M. Deprez pour l'application de ses machines dynamo-électriques au transport de la force par l'intermédiaire d'un fil télégraphique.

La disposition générale des machines était celle qui a été décrite précédemment (*loc. cit.*) et que nous allons rappeler en quelques mots.

La machine génératrice (type M. Deprez, n° 20) était reliée à la machine réceptrice (machine Gramme, type D, transformée) d'un côté par un fil court et peu résistant, de l'autre par un fil télégraphique en fer galvanisé de 4^{mm} de diamètre, passant par la station du Bourget et présentant un développement total de 17^{km}.

Cette disposition offrait l'avantage de placer les deux machines côte à côte et de faciliter singulièrement les mesures simultanées : elle diffère, il est vrai, des conditions imposées au transport de la force à grande distance, à cause de la jonction directe des deux machines : on pourrait

donc élever une objection contre ce mode d'expérience.

On sait en effet que l'essai d'appareils télégraphiques, dans les conditions de jonction où se trouvent les deux machines, ne permettrait aucune conclusion sur la valeur des appareils au point de vue de leur rendement en ligne, c'est-à-dire de leur rapidité de fonctionnement ; mais cette objection s'amoindrit singulièrement si l'on remarque que les signaux télégraphiques sont caractérisés par la discontinuité des courants, discontinuité que la capacité électrique des longues lignes, l'électrification des isolants, etc., tendent à effacer et à détruire ; c'est pourquoi les lignes télégraphiques ne peuvent être, au point de vue de l'appréciation des appareils, remplacées par un fil court de résistance équivalente. Mais, pour la transmission d'un courant uniforme, ces difficultés n'existent nullement, car il s'agit de savoir seulement si le flux électrique parcourt sans complications le circuit donné, ce dont on a eu la preuve numérique dans chaque expérience : l'objection tirée de la comparaison avec les appareils télégraphiques perd donc la plus grande partie, sinon la totalité de sa valeur.

Il en eût été tout autrement si les courants utilisés avaient été alternatifs, comme dans certaines machines servant à la production de la lumière : aussi la Commission, sans s'arrêter à cette objection, a-t-elle, sous bénéfice de certaines réserves (¹), accepté les conditions qui lui ont

(¹) Le désir a été exprimé par un des membres qu'on pût établir à volonté une communication avec le sol sur le fil court joignant les deux machines; il eût été, en effet, fort intéressant de comparer les résultats obtenus avec ou sans cette communication au sol qui aurait modifié profondément la distribution des potentiels dans le circuit sans altérer théoriquement l'intensité du courant ; on aurait eu, en outre, un contrôle de l'isolement de la ligne : des difficultés matérielles (sans compter le danger qui pouvait résulter pour les observateurs appelés à toucher des machines imparfaitement isolées) ont empêché de réaliser cette disposition. On verra du reste plus loin que les déterminations électriques apportent, dans chaque expérience, une vérification satisfaisante du fonctionnement de la ligne télégraphique.

été offertes et examiné en détail tous les éléments qu'il a été possible d'observer.

Voici le résultat des mesures exécutées par la Commission. M. Tresca s'était chargé des mesures dynamométriques, M. Cornu des mesures électriques.

I. — DONNÉES DYNAMOMÉTRIQUES.

(Dynamomètre enregistreur du général Morin).

	DYNAMOMÈTRE.		GÉNÉRATRICE.	RÉCEPTRICE.	
Numéro de l'expérience.	Nombre de tours par minute. v.	Ordonnée moyenne du diagramme. y.	Nombre de tours par minute. N.	Nombre de tours par minute. n.	Charge du frein.
		mm			kg
I........	59	12,68	378	104	5
II.......	57	13,18	370	88	5
III.......	40	1,79	»	»	»
IV.......	157	3,53	»	»	»
V (1).....	132	14,43	850	602	5
VI.......	144	14,29	923	709	5
VII (2)...	132	14,05	850	643	5
VIII.....	159	15,04	1024	799	5
IX......	155	2,69	»	»	»
X.......	166	2,00	»	»	»

Circonférence de la poulie du dynamomètre de transmission, y compris la demi-épaisseur de la courroie.................... $C + \frac{1}{2}\varepsilon = 2,623$

Circonférence de l'extrémité du levier du frein de la réceptrice.................. 5,00

Rapport des vitesses de rotation de la génératrice au dynamomètre, déduit des rayons des poulies de transmission augmentés de la demi-épaisseur des courroies........ 6,35

(1) Expérience interrompue.

(2) Frein mal tenu.

II. — Données électriques.

Résistances mesurées avant l'expérience.

Machines

- génératrice.
  - Résistance approximative des 4 inducteurs $4 \times 5^{\text{ohms}} = 20$
  - Résistance approximative des 2 anneaux. $2 \times 18^{\text{ohms}} = 36$

Résistance totale....... $R = 56{,}62$

- réceptrice..
  - Résistance approximative des inducteurs.............. 47
  - Résistance approximative de l'anneau............... 36

Résistance totale....... $r = 85{,}92$

Circuits.
- Ligne télégraphique............. ... $\rho = 160{,}62$
- Résistance additionnelle employée quelquefois....................... 285

Galvanomètres.
- Galv. n° 1 (employé avec une résist. de $50000^{\text{ohms}} = g'$).. $g_1 = 55{,}23$
- Galv. n° 2 (employé avec un shunt de $1^{\text{ohms}},23 = s$).... $g_2 = 29{,}73$

Lectures des galvanomètres pendant les expériences.

(Galvanomètres système M. Deprez).

Numéro de l'expér.	Mesure de la différence de potentiel. Galvanomètre n° 1. (Avec résist. add. de 50000^{ohms}). Zéro des déviations.	Communication avec les bornes de la machine: génératrice.	Communication avec les bornes de la machine: réceptrice.	Mesure de l'intensité. Galvanomètre n° 2. (Shunté par $1^{\text{ohm}},23$). Zéro des déviations.	Intercal. dans le circuit.
I.....	1,00	4,15	2,40	0,60	−9,10
II....	1,00	4,25	2,55	0,60	−9,60
V (1)..	1,00	8,78	»	»	»
VI....	1,55	10,60	8,85	0,60	−9,60
VII...	1,50	10,00	8,00	0,60	−9,80
VIII ..	1,50	11,70	10,20	0,60	−9,55

(1) Interrompue.

III. — Coefficients de réduction des mesures dynamométriques.

1° *Calcul du travail total transmis par le dynamomètre de transmission.* — L'aire du tracé sur les bandes de l'enregistreur a été relevée au planimètre d'Amsler par portions de $0^m,40$ de longueur environ : les résultats sont la moyenne des chiffres très concordants obtenus par deux observateurs indépendants ayant chacun leur planimètre.

Le dynamomètre a été taré à nouveau après les expériences et a redonné le chiffre $8^{kgr},8$ par millimètre obtenu précédemment (voir plus loin le tarage de dynamomètre).

Le travail transmis en une minute par le dynamomètre est égal au produit de l'ordonnée moyenne $y \times 8^{kg},8$ par la circonférence C de la poulie, en tenant compte de la demi-épaisseur de la courroie (exprimée en mètres), multiplié par le nombre de tours ν en une minute : divisant ce produit par 75×60, on obtient ce travail en *chevaux-vapeur* :

$$T = y \times \frac{C + \frac{1}{2}\varepsilon}{60 \times 75} \times 8,8 = y\nu \times 0,00513.$$

2° *Calcul du travail transmis à l'arbre de la génératrice.* — Le dynamomètre étant monté sur un arbre auxiliaire qui transmettait le mouvement à l'arbre du dynamomètre par une poulie auxiliaire, de manière à multiplier la vitesse de rotation par 6,35, on a été conduit à mesurer le travail dû à cette double transmission en faisant marcher la génératrice en circuit ouvert (Expériences III, IV, IX, X). La soustraction du travail de transmission s'effectue en retranchant de l'ordonnée moyenne y l'ordonnée y_0 correspondant au travail à circuit ouvert, la vitesse de rotation étant sensiblement la même.

L'expérience III a servi ainsi à calculer le travail des expériences I et II, transmission déduite, la moyenne de IV et IX à calculer les autres.

Ces deux manières de calculer le travail moteur cédé à la génératrice, transmission comprise ou transmission déduite, four-

nissent évidemment une limite supérieure et une limite inférieure du travail réellement dépensé par la machine; toutefois la limite inférieure, qui n'élimine que le travail des forces résistantes de l'arbre à circuit ouvert, plus rapprochée des conditions théoriques, sera employée de préférence dans la discussion des phénomènes purement électriques qu'il importe ici d'analyser.

3° *Calcul du travail recueilli sur l'arbre de la réceptrice.* — Le travail par tour en chevaux est évidemment égal à

$$\frac{5^{\mathrm{m}} \times 5^{\mathrm{kg}}}{75 \times 60} = 0^{\mathrm{chv}},005556.$$

Il ne comprend pas le travail des résistances passives de l'arbre : travail difficile à évaluer, surtout si l'on veut tenir compte de la vitesse.

4° *Rendement dynamométrique brut et rendement transmission déduite.* — Le rendement brut est le quotient du travail mesuré au frein de la réceptrice divisé par le travail mesuré au dynamomètre de transmission. Le rendement, transmission déduite, est le quotient du travail mesuré au frein de la réceptrice divisé par le travail mesuré au dynamomètre de transmission, diminué du travail absorbé par la transmission et par l'arbre de la génératrice.

Tarage du dynamomètre de rotation. — Le dynamomètre employé est celui du général Morin, appartenant au Conservatoire des Arts et Métiers. Il permet d'enregistrer sur une bande de papier, qui se déroule proportionnellement à la vitesse de rotation, l'effort exercé sur la poulie du dynamomètre, mesuré par la flexion d'un double ressort d'acier à profil parabolique.

Voici le détail des observations effectuées pour le tarage de ce dynamomètre à la fin des expériences, lorsque l'appareil est rentré à la galerie des machines du Conservatoire.

On donne le relevé des ordonnées correspondant à toutes les charges, croissant ou décroissant par 20^{kg}, pour constater que la flexion enregistrée est sensiblement proportionnelle à l'effort.

Pour calculer la constante du dynamomètre, on a retranché de l'ordonnée maximum celle qui correspond à la première ou à la dernière charge de 20^{kg} : on élimine ainsi la *parallaxe* des crayons.

Relevé des bandes du dynamomètre dans l'opération du tarage.

Charges appliq. au dynam.	II. Dans le sens de la marche pendant les expériences.					III. En sens contraire.						IV. Dans le sens de la marche pendant les expériences.					
	Distance des traits à vide.	Flèches en charge.	Flèches par 20 k.	Flèches en déch.	Flèches par 20 k.	Distance des traits à vide	Flèches en charge.	Flèches par 20 k.	Flèches en déch.	Flèches par 20 k.	Distance des traits à vide.	Distance des traits à vide.	Flèches en charg.	Flèches par 20 k.	Flèches en déch.	Flèches par 20 k.	Distance des traits à vide.
kg		mm		mm			mm		mm				mm		mm		
20...	0	2,2	2,2	2,3	2,5	2,2	4,5	2,3	5,4	2,1	3, 0	1,7	4,8	3,1	5,4	2,9	3,1
40...	"	4,5	2,3	4,8	2,6	2,3	6,7	2,2	7,5	2,3	3, 1	2,0	7,0	2,2	8,3	2,2	3,2
60...	"	6,8	2,3	7,4	2,0	2,3	9,0	2,3	9,8	2,4	3, 2	2,0	9,4	2,4	10,5	2,3	3,2
80...	"	9,1	2,3	9,4	2,4	"	11,2	2,2	12,2	2,0	"	"	12,0	2,6	12,8	2,2	"
100...	"	11,6	2,5	11,8	2,3	"	13,6	2,4	14,2	2,3	"	"	14,5	2,5	15,0	2,2	"
120...	"	14,0	2,4	14,1	1,9	"	15,9	2,3	16,5	2,2	"	"	16,8	2,3	17,2	2,5	"
140...	"	16,2	2,2	16,0	2,4	"	18,3	2,4	18,7	2,2	"	"	19,2	2,4	19,7	2,1	"
160...	"	18,4	2,2	18,4	2,1	"	20,8	2,5	20,9	2,5	"	"	21,4	2,2	21,8	2,0	"
180...	"	20,5	2,1	20,5	2,1	"	22,9	2,1	23,4	2,1	"	"	23,8	2,4	23,8	2,3	"
200...	"	22,8	2,3	22,6	2,4	"	25,3	2,4	25,5	2,0	"	"	25,9	2,1	26,1	2,1	"
220...	"	24,8	2,0	25,0	"	"	27,4	2,1	27,5	"	"	"	28,0	2,1	28,2	"	"
		24,8		25,0			27,4		27,5				28,0		28,2		
		− 2,2		− 2,3			− 4,5		− 5,4				− 4,8		− 5,4		
		22,6		22,7			22,9		22,1				23,2		22,8		
		22,65					22,50						23,00				
	200 : 22,65 = 8,83					200 : 22,50 = 8,29						200 : 23,00 = 8,69					

Moyenne $8^{kg},80$ par millimètre.

Ainsi l'ordonnée de 1^{mm} sur la bande de l'enregistreur correspond à un effort de $8^{kg},8$ à la circonférence de la poulie du dynamomètre munie de sa courroie.

IV. — Coefficients de réduction des mesures électriques.

1° *Calcul des différences de potentiel* U *aux bornes d'une machine*. — On observe l'intensité i dans la dérivation formée par le galvanomètre n° 1 dont la résistance propre est g et la résistance additionnelle s : on a évidemment

$$(g + g')\,i = \text{U}.$$

On obtient l'intensité en ampères en multipliant la déviation δ du galvanomètre n° 1 par $m = 0{,}00458$ (*voir* plus loin le tarage des galvanomètres), et, comme $g_1 = 55^{\text{ohms}},23$ et $g' = 50000^{\text{ohms}}$, on a

$$\text{U} = \delta \times 50055 \times 0{,}00458 = 229{,}25\,\delta,$$

exprimée en volts.

2° *Calcul de la force électromotrice* E *développée dans la machine*. — Le circuit dérivé ci-dessus, complété par le circuit de la machine, donne, d'après la loi de Kirchhoff,

$$(g + s)\,i + \text{RI} = \text{E},$$

ou bien

$$\text{E} = \text{U} + \text{RI},$$

R étant la résistance de la machine, I l'intensité du courant principal et E la force électromotrice développée.

Pour la réceptrice E, U et I sont de même signe. On aura donc numériquement à ajouter RI à U.

Pour la réceptrice, e et u sont de signe contraire à I. On aura donc numériquement

$$e = u - r\text{I}.$$

3° *Calcul de l'intensité du courant principal* I. — Elle est donnée par la déviation Δ du galvanomètre n° 2, dont la résistance est $g_2 = 29{,}73$, dont les bornes sont réunies par un fil de résistance $s = 1{,}23$. On a évidemment

$$\text{I} = i\left(1 + \frac{s}{g_2}\right),$$

i étant l'intensité lue au galvanomètre : on l'obtient en ampères,

en multipliant la déviation Δ par $M = 0,00980$ (*voir* plus loin le tarage des galvanomètres), de sorte qu'on a

$$I = \Delta . 0,0098 \left(1 + \frac{29,73}{1,23}\right) = \Delta \times 0,247.$$

Tarage des galvanomètres. — Les deux galvanomètres que M. Deprez a employés sont formés par une lame d'acier fendue en *arête de poisson*, maintenue entre les branches d'un aimant puissant. On les a tarés simultanément au lieu même des expériences, avant et après la séance du 4 mars, en les mettant dans le circuit d'une pile de 10 daniells, montée depuis trois jours (cylindres de zinc de 10[c] de hauteur), accouplés comme 5 éléments à double surface, avec une série de résistances prises sur la boîte servant aux mesures.

Première série (avant les expériences).

Résistance additionnelle x.	Lectures.				Déviations conclues.	
	Galv. n° 1.		Galv. n° 2.		Galv. n° 1. 2δ.	Galv. n° 2. 2Δ.
ohms	°	°	°	°	°	°
0......	−13,75	11,17	6,40	−5,22	24,42*	11,62*
100....	− 7,00	5,10	3,45	−2,22	12,10	5,67
200....	− 5,00	3,05	2,47	−1,30	8,05	3,77
300....	− 4,00	2,10	2,00	−0,85	6,10*	2,85*
400....	− 3,55	1,70	1,65	−0,55	5,25	2,20 (1)
500....	− 2,95	1,07	1,47	−0,45	4,02	1,92
1000...	− 1,95	0,25	1,10	−0,00	2,20	1,10

Deuxième série (après les expériences).

ohms	°	°	°	°	°	°
0......	−11,80	13,60	6,45	−5,20	25,40*	11,65*
100....	− 5,10	6,90	3,45	−2,15	12,00	5,60
200....	− 3,00	4,80	2,47	−1,80	7,80	3,67
300....	− 1,95	3,95	1,95	−0,73	5,90	2,68
400....	− 1,50	3,40	1,80	−0,45	4,90*	2,25*

(1) Incertaine, s'accorde mal avec l'ensemble.

L'intensité $i = m\delta = M\Delta = \frac{5D}{a+x}$, D étant la force électromotrice d'un élément Daniell et a la somme des résistances fixes. On a évidemment, en retranchant l'inverse de deux valeurs δ', δ'',

$$\frac{1}{2m\delta'} - \frac{1}{2m\delta''} = \frac{x'-x''}{10D};$$

d'où

$$m = \frac{10D}{x'-x''}\left(\frac{1}{2\delta'} - \frac{1}{2\delta''}\right).$$

En adoptant les chiffres marqués d'un astérisque dans chaque série, on obtient :

	Galvanomètres	
	n° 1.	n° 2.
Première série....	$m = 0,004100\,D$	$M = 0,008827\,D$
Deuxième série...	$m = 0,004118\,D$	$M = 0,008965\,D$
Moyenne......	$m = 0,00411\ D$	$M = 0,0890\ D$

Troisième série.

Une troisième série de mesures a été faite en mesurant la valeur absolue de l'intensité dans le circuit contenant une pile de 5 éléments Daniell simples et les deux galvanomètres, et une résistance x dont les extrémités présentaient une différence de potentiel égale à celles des pôles d'un élément Daniell. On a trouvé

$$2\delta = 18^\circ,57, \quad 2\Delta = 8^\circ,76,$$

et pour $x = 24^{\text{ohms}},7$, d'où $i = \frac{D}{24,7}$ en ampères,

$$m = 0,00436\,D, \quad M = 0,00924\,D.$$

Si l'on prend la moyenne de ce résultat et du précédent en adoptant $D = 1^{\text{volt}},08$, on obtient la valeur en ampères d'une division,

$$m = 0^{\text{amp}},00458, \quad M = 0^{\text{amp}},00980.$$

La réduction des observations conduit aux résultats suivants :

RÉSULTATS DYNAMOMÉTRIQUES.

Numéro de l'expérience.	Nombre de tours par minute.		Travail mécanique				Rendement dynamométrique	
	Génératrice.	Réceptrice.	fourni par la poulie du dynamomètre.	fourni à la génératrice.	recueilli au frein de la réceptrice.	transmis par tour de la génératrice.	brut.	transmission déduite.
	N	n	T	T_m	T_n		$\frac{T_n}{T}$	$\frac{T_n}{T_m}$
			ch	ch	ch	ch		
I......	378	104	3,838	3,296	0,578	0,00153	0,151	0,176
II.....	370	88	3,854	3,331	0,489	105	0,127	0,147
V.....	850	602	9,771	7,665	3,344	393	0,342	0,435
VI....	923	709	10,556	8,259	3,939	427	0,372	0,477
VII...	850	643	9,514	7,408	3,572	420	0,375	0,482
VIII...	1024	799	12,267	9,731	4,439	433	0,362	0,456

L'inspection de ce Tableau montre que le travail absorbé par la génératrice et transmis à la réceptrice a augmenté avec la vitesse de la génératrice.

Le fait capital est qu'on a atteint le transport de près de *quatre chevaux et demi* à travers une résistance effective de 160^{ohms}, représentant une double ligne télégraphique de $8^{\text{km}},5$ de longueur.

Quant au rendement brut, il représente $37\frac{1}{2}$ pour 100 du travail dépensé; c'est le chiffre qu'on peut adopter si l'on veut tenir compte dans une certaine mesure des pertes que toute machine motrice absorbe pour son fonctionnement et qu'on rencontre, quel que soit le moteur employé. Si, au contraire, on veut faire abstraction du moteur mécanique pour s'attacher exclusivement au résultat produit par les transformations successives de l'énergie, on peut dire que le rendement dynamométrique a dépassé 48 pour 100.

A quelque point de vue qu'on se place, ces résultats sont considérables et feront époque dans l'histoire du grand problème industriel et scientifique auquel M. Marcel Deprez consacre ses efforts depuis plusieurs années.

La discussion des chiffres du Tableau paraît indiquer que,

si la quantité de travail transmis va en augmentant avec la vitesse des machines, le rendement a passé par un maximum, pour une vitesse de la génératrice voisine de 850 tours. Cette conclusion, déduite de résultats trop peu nombreux, n'aurait pas d'importance si les expériences du 18 février ne conduisaient pas à la même remarque ([1]).

Nous la signalons en passant, afin que les études ultérieures puissent éclaircir cette conclusion, qui ne s'accorde pas avec ce qu'on pense généralement à ce sujet. En revanche, on remarquera que la quantité de travail transmis croît plus que proportionnellement à la vitesse de la génératrice, mais en convergeant vers la proportionnalité.

Cette remarque tend à démontrer que la génératrice n'a pas encore atteint le maximum de son effet et qu'une rotation plus rapide permettrait de transmettre une quantité de travail notablement plus grande.

L'expérience confirme d'ailleurs, sous une autre forme, cette manière de voir : à ces grandes vitesses de la génératrice, la réceptrice dont on faisait usage, et qui était une ancienne machine Gramme modifiée, paraissait avoir atteint son maximum de transmission. Ses collecteurs étaient le siège d'étincelles continues extrêmement brillantes, et souvent des cercles de feu entouraient subitement toute la périphérie de l'arbre; la machine était en quelque sorte

([1]) *Chiffres déduits des Tableaux de M. Tresca* (*loc. cit.*, p. 332).

Numéro de l'expérience.	Nombre de tours par minute de la génératrice.	Travail mécanique fourni à la génératrice.	Travail recueilli à la réceptrice.	Rendement transmission déduite.
		ch	ch	ch
VI (*a*)...	792	7,852	3,211	0,409
VII	705	7,101	2,711	0,382
IX......	876	8,853	3,611	0,408
X.......	883	8,966	3,683	0,411

(*a*) Le rendement de la réceptrice a pu être légèrement amélioré dans les expériences du 4 mars, par suite de la suppression d'un coussinet et d'un nouveau calage des balais.

saturée, et il y aurait eu danger de la détruire si on lui avait imposé un travail électrique plus considérable. La génératrice fonctionnait au contraire d'une manière beaucoup plus régulière; les étincelles aux collecteurs étaient faibles : il est donc fort probable, suivant l'opinion de M. Deprez, qu'on eût obtenu une transmission plus considérable et un rendement plus grand si l'on avait pu disposer comme réceptrice d'une machine identique à la génératrice ([1]).

RÉSULTATS ÉLECTRIQUES.

Numéro de l'expérience.	Nombre de tours par minute de la génératrice	Nombre de tours par minute de la réceptrice	Intensité	Différence de potentiel aux bornes de la génératrice	Différence de potentiel aux bornes de la réceptrice	Résistance effective de la ligne télégraphique	Force électromotrice totale développée dans la génératrice	Force électromotrice totale développée dans la réceptrice	Rendement électrique
	N.	n.	I.	U.	u.	$\frac{U-u}{I}$.	E.	e.	$\frac{e}{E}$.
			amp	volts	volts	ohms	volts	volts	
I.....	378	104	2,39	722	321	167	855	116	0,136
II....	370	88	2,52	745	355	155	888	138	0,155
VI....	923	709	2,52	2086	1685	159	2229	1468	0,658
VII...	850	643	2,57	1937	1479	179	2083	1258	0,604
VIII..	1029	799	2,50	2338	1994	138	2480	1779	0,717
Valeur moyenne..................						159,6			

Le premier résultat à constater sur ce Tableau, c'est que la ligne télégraphique a sensiblement présenté pendant la transmission de la force, c'est-à-dire avec un courant d'environ $2^{amp},5$, la résistance de 160^{ohms} qu'on lui trouve avec le courant de $0^{amp},01$ pendant les essais préalables. C'est ce que montre la colonne intitulée *Résistance effective de la ligne télégraphique,* obtenue en divisant par l'intensité I la différence U — u qui représente en définitive

([1]) Lors de l'étude de cette génératrice en vue de la détermination de sa caractéristique à la vitesse de 740 tours par minute, l'intensité en court circuit (250^{ohms}) a, d'après les registres d'expériences de M. Deprez, atteint $9^{amp},80$, ce qui correspond à une dépense de plus de 30 chevaux-vapeur : elle aurait même, paraît-il, absorbé accidentellement jusqu'à 50 chevaux-vapeur.

la différence de potentiel aux extrémités de la ligne : la moyenne des résultats, 159,6, coïncide avec le chiffre 160, déterminé bien des fois.

La divergence des résultats partiels provient des oscillations inévitables de la vitesse des machines, et surtout de l'impossibilité où l'on était de faire des mesures de U, u, I absolument simultanées.

Cette identité entre la résistance effective de la ligne et la résistance mesurée est très importante au point de vue de l'accord entre la théorie et l'expérience pour l'analyse des phénomènes de transformation d'énergie dans le circuit. Elle montre que la consommation d'énergie nécessaire pour franchir la résistance de 160 ohms est, pratiquement, exactement égale à la valeur prévue par la théorie. Cette quantité d'énergie, exprimée en kilogrammètres par seconde, est égale à $\frac{\rho I^2}{g}$ et, en chevaux-vapeur, $\frac{\rho I^2}{75g}$. Comme l'intensité du courant est restée sensiblement constante et égale à $2^{amp},5$, la perte de travail mécanique est égale, pendant toute la série, à environ

$$\frac{160 \times \overline{2,5}^2}{75 \times 9,81} = 1^{ch},358.$$

On sait que cette quantité d'énergie est disséminée sous forme de chaleur.

Un autre résultat conforme à la théorie est la proportionnalité des forces électromotrices à la vitesse, l'intensité restant constante : si, en effet, on calcule les quotients

$$\frac{E}{N} \quad \text{et} \quad \frac{e}{n},$$

on trouve

		Expériences				
		I.	II.	VI.	VII.	VIII.
Génératrice ...	$\frac{E}{N}$	2,26	2,40	2,41	2,45	2,42
Réceptrice	$\frac{e}{n}$	1,12	1,57	2,07	1,96	2,23

Pour la génératrice, la proportionnalité est très satisfaisante; pour la réceptrice, elle le devient dans les expériences où la vitesse n a été bien mesurée.

La dernière colonne donne le rapport des forces électromotrices totales $\frac{e}{E}$ développées dans chaque machine : on sait depuis longtemps que ce rapport représente le rendement dynamométrique lorsqu'on néglige les phénomènes d'induction qui accompagnent toujours la production du courant principal dans les machines dynamo-électriques. En effet, d'après le théorème bien connu de la conservation de l'énergie, on a

$$EI = T_m, \quad eI = T_u,$$

en appelant T_m le travail réellement cédé à la génératrice et T_u le travail recueilli à la réceptrice. D'où l'on conclut

$$\frac{e}{E} = \frac{T_u}{T_m},$$

ce qui démontre l'identité des deux rendements.

On remarquera que E et e sont liées par la loi de Ohm, qu'on écrira, en appelant R et r les résistances intérieures des deux machines,

$$(R + r + \rho)I = E - e,$$

c'est-à-dire

$$\rho I = (EI - RI) - (eI + rI) = U - u,$$

relation vérifiée ci-dessus avec exactitude.

L'expérience montre que le rendement électrique est notablement plus élevé que le rendement dynamométrique : de là une objection grave à la validité de la théorie électrique du transport de la force.

Heureusement il est facile de trouver l'origine de ce désaccord : comme nous avons vu que le désaccord n'est

pas sur la ligne de transmission, il ne peut se rencontrer qu'aux sièges de la transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement.

Or l'expérience fournit l'évaluation de l'énergie électrique dans chaque machine; on peut donc la comparer directement avec les chiffres dynamométriques T_m et T_u observés d'autre part.

On sait qu'on exprime l'énergie électrique en chevaux-vapeur en divisant les produits EI et eI par $75g$ ($g = 9{,}81$) : on formera donc aisément le Tableau suivant :

Numéro de l'expérience.	Énergie électrique développée		Travail mécanique		Coefficient pratique de transformation	
	dans la génératrice. $\frac{EI}{75g}$.	dans la réceptrice. $\frac{eI}{75g}$.	cédé à la génératrice. T_m.	recueilli à la réceptrice. T_u.	pour la génératrice.	pour la réceptrice.
	ch	ch	ch	ch	H	h
I.	2,668	0,362	3,296	0,578	0,809	1,596?
II.	2,923	0,454	3,331	0,489	0,877	1,077?
VI.	7,336	4,831	8,259	3,939	0,888	0,815
VII.	6,991	4,222	7,408	3,572	0,944	0,846
VIII.	0,097	5,809	9,731	4,439	0,832	0,764
			Moyenne		0,870	0,806

On reconnaît que dans chacune des machines l'énergie créée est inférieure à l'énergie dépensée dont elle devrait être théoriquement l'équivalent (¹) : dans les deux cas, bien que les transformations soient inverses, il y a donc déperdition d'énergie utilisable, de sorte que si l'on désigne par H le coefficient pratique de transformation de la génératrice et par h celui de la réceptrice, correspondant à leurs

(¹) Il n'y a pas lieu de s'arrêter à l'anomalie présentée par la réceptrice dans les expériences I et II : le travail recueilli a vraisemblablement été estimé trop haut, par suite de la difficulté de maintenir le frein à ces faibles vitesses : le frein a probablement été quelques instants un peu desserré, ce qui a augmenté momentanément la vitesse sans travail correspondant.

allures, on doit substituer aux équations de la conservation de l'énergie les relations

$$EI = HT_m, \quad h.eI = T_u,$$

de sorte que le rendement dynamométrique devient

$$\frac{T_u}{T_m} = Hh\frac{e}{E}.$$

On voit ainsi pourquoi le rendement dynamométrique est toujours moindre que le rendement électrique : quant aux coefficients h et H, ils dépendent évidemment de la construction des machines et de leurs vitesses. Il est donc probable que le produit hH est variable avec cette vitesse [1]. Cette analyse du jeu des transformations d'énergie dans les machines dynamo-électriques montre que les choses paraissent se passer exactement comme dans toutes les machines où un travail mécanique se transmet, bien que la nature des actions intermédiaires soit toute différente; le coefficient pratique de rendement des moteurs s'élève peu au-dessus de 75 pour 100.

Les machines examinées par la Commission donnent 87 et 81 pour 100, soit en moyenne 84 pour 100 dans chacune de leurs transformations [2] : on peut donc dire que, vu leur grande résistance, elles sont dans de bonnes conditions; mais on voit en même temps qu'il reste une marge de 13 pour 100 dans la meilleure machine pour atteindre le maximum de perfection de H, qui est l'unité.

---

(1) L'examen des nombres précédents et de ceux de la série du 28 février tendraient à faire penser que ce produit, voisin de l'unité pour les faibles vitesses, diminue rapidement avec les grandes vitesses. Cela expliquerait la singularité du maximum de rendement indiqué plus haut.

(2) On retrouve dans les expériences faites à l'Exposition d'électricité, par MM, Allard, Joubert, Le Blanc, Potier et Tresca, ce chiffre de 87 pour 100 pour le rendement électrique moyen des machines à lumière (voir *Comptes rendus*, t. XCV, p. 811).

Cette discussion montre clairement que le rendement pratique de la transmission de l'énergie est représenté par le produit de trois facteurs

$$\frac{e}{E},\ H \text{ et } h.$$

M. M. Deprez a atteint pour le premier une valeur, 0,717, bien supérieure à celles qu'on a obtenues jusqu'ici avec un circuit aussi résistant; mais ces conditions de grande résistance et de faible intensité ont eu probablement pour effet d'abaisser les deux autres, H et h, qui, dans les bonnes machines à lumière, fonctionnant avec des courants intenses, ont dépassé 0,90. Cette remarque indique la voie à suivre pour essayer de nouveaux perfectionnements.

Il reste à dire quelques mots des principes qui ont conduit M. Deprez aux résultats qui viennent d'être exposés.

Réduite à sa plus simple expression, l'idée de l'auteur a consisté à remarquer que la perte d'énergie sous forme de chaleur disséminée le long du circuit (laquelle forme la difficulté en quelque sorte irréductible du problème) est proportionnelle au *carré* de l'intensité du courant employé, tandis que le travail transmis et le travail dépensé sont proportionnels au produit de la force électromotrice E ou e par la *première puissance* de l'intensité. Or, comme il existe entre ces quantités la relation

$$EI - eI = (R + r + \rho) I^2,$$

on voit que le rapport de la quantité perdue $(R + r + \rho) I^2$ à la quantité recueillie eI peut devenir théoriquement aussi petit qu'on le veut, à la condition de diminuer le rapport $\frac{I}{e}$.

M. Deprez s'est donc attaché à construire des machines pouvant fonctionner avec des courants d'intensité relative-

ment faible, tout en produisant des forces électromotrices considérables.

Toutefois cette condition n'est pas la seule à remplir : il faut que l'accroissement du facteur $(R + r + \rho)$ ne compense pas la diminution du facteur $\frac{I}{e}$; or, pour obtenir une grande force électromotrice dans une machine dynamo-électrique, sans dépasser des vitesses acceptées dans la pratique, il est nécessaire d'augmenter la longueur du fil induit et du fil inducteur. On est alors entre deux difficultés également grandes, qui forment une sorte de dilemme.

Ou bien on multipliera les tours de fil sans en changer le volume, et l'on est conduit à des machines à fil fin dont la résistance accroît rapidement celle qu'il s'agit de combattre; ou bien on essayera de diminuer la résistance électrique par l'accroissement du diamètre des fils, ce qui grandira dans des proportions fâcheuses le volume et, par suite, le prix de revient de la machine.

Les variables du problème ne sont donc pas pratiquement indépendantes, et c'est dans le choix judicieux des éléments disponibles que l'ingénieur peut arriver à des progrès notables; en particulier, il doit se préoccuper de produire un champ magnétique aussi intense que possible avec une résistance donnée du fil inducteur.

C'est surtout dans cette voie de l'accroissement de la puissance des inducteurs que M. Deprez a dirigé ses efforts : il a su obtenir des inducteurs dont le champ magnétique, à dépense égale d'énergie et pour de faibles intensités, l'emporte de beaucoup sur celui des machines de même poids connues jusqu'ici.

Ainsi l'intensité moyenne du champ magnétique [1] de

---

[1] On désigne ici par *intensité moyenne du champ magnétique* l'intensité qu'il faudrait supposer au champ magnétique compris entre les pièces polaires et le fer de l'anneau, si la distribution du magnétisme était uniform sur les deux pièces polaires (considérées comme des demi-cylindres), de

la génératrice s'élève à environ 1033 unités absolues : elle ne coûte en kilogrammètres par seconde que

$$\frac{20^{\text{ohms}} \times (2^{\text{amp}},5)^2}{g} = 12^{\text{kgm}},74 \text{ ou } 0^{\text{chev}},170.$$

La réceptrice (machine Gramme type D, transformée) est beaucoup moins avantageuse sous ce rapport : l'intensité moyenne de son champ magnétique n'est que de 718 unités ou les $\frac{3}{4}$ du précédent : tandis qu'elle coûte

$$\frac{47^{\text{ohms}} \times (2^{\text{amp}},5)^2}{g} = 29^{\text{kgm}},94, \text{ ou } 0^{\text{ch}},400,$$

c'est-à-dire deux fois et demie davantage.

---

telle façon que les lignes de force fussent normales à la surface de l'anneau. On calcule cette intensité φ en remarquant que la force électromotrice E se développe seulement dans les fils extérieurs parallèles à l'axe de rotation et qu'elle est égale au travail des forces électromagnétiques qui s'exercent sur ces fils supposés parcourus par un courant égal à l'unité : par conséquent, en appelant l la longueur totale efficace du fil induit,

$$E = \varphi \times l \pi ND,$$

D étant le diamètre moyen de la couche extérieure des fils; comme approximation, on peut prendre l égal au quart de la longueur totale du fil, car les forces électromotrices ne s'ajoutent que dans une moitié de l'anneau. Si l'on introduit le poids P total et le diamètre d du fil employé, dont Δ est le poids spécifique, on obtient l'expression

$$\varphi = \frac{E_1}{D} \frac{\Delta d^2}{P} \times 10^8,$$

E_1 étant la force électromotrice, pour un tour par seconde, exprimée en volts.

Les Tableaux précédents permettent de conclure la valeur de E_1 pour chacune des deux machines : on trouve en moyenne $\frac{E}{N} = 2^{\text{volts}},42$, correspondant à un tour par minute, pour la génératrice et $2^{\text{volts}},19$ pour la réceptrice.

Il suffit de savoir, en outre, que le poids total du fil de cuivre, déduction faite de l'isolant, est de 44^{kg} sur l'ensemble des deux anneaux de la génératrice comme sur l'anneau de la réceptrice et que le diamètre de ce fil est de $0^{\text{m}},001$; on a admis $\Delta = 8,8$ pour le poids spécifique du cuivre.

L'emploi de ces grandes forces électromotrices ne laisse pas que de présenter des difficultés assez sérieuses et exige une grande prudence, non seulement pour la sécurité des personnes chargées de manier les machines, mais pour la conservation des machines elles-mêmes : en effet, lorsque la résistance du circuit ou la vitesse d'une machine vient à varier brusquement, l'intensité du courant acquiert une valeur énorme : la chaleur développée peut détruire les isolants et mettre les machines hors de service. Aussi est-il nécessaire, pour la mise en marche ou l'arrêt des appareils, de prendre des précautions spéciales, telles que l'introduction ou la suppression de résistances auxiliaires.

Il reste donc, de ce côté, des questions importantes à résoudre pour rendre facile et en quelque sorte automatique l'usage de ces machines; il est juste d'ajouter que M. Deprez s'est occupé de résoudre ces difficultés et a imaginé plusieurs dispositifs ingénieux qui simplifient toutes ces manœuvres.

En résumé, les résultats de M. M. Deprez, conformes de tout point aux principes théoriques qui doivent guider les ingénieurs, dépassent de beaucoup tout ce qui a été accompli avant lui par la grandeur du travail transmis comparée à la résistance du conducteur de transmission et, de plus, sont remarquables par le rendement mécanique obtenu.

La machine qu'il a conçue et exécutée présente des perfectionnements notables sur celles que l'on construit aujourd'hui pour le même usage ; elle aurait vraisemblablement conduit à des résultats encore plus avantageux si elle avait pu être construite une seconde fois pour former la réceptrice.

La Commission n'a pas qualité pour juger la valeur économique et l'avenir industriel des résultats obtenus ; mais, après l'examen approfondi auquel elle s'est livrée des appareils et des principes mis en œuvre, elle n'hésite pas à

proclamer l'importance des faits qu'elle a été à même de constater.

En conséquence, elle propose à l'Académie de féliciter M. Marcel Deprez des progrès importants qu'il a accomplis dans la solution du problème si intéressant du transport électrique de l'énergie et de l'encourager à poursuivre ses travaux, en continuant à mettre, comme il l'a fait jusqu'ici, les ressources d'un esprit ingénieux au service des principes les mieux établis de la science électrique.

Les conclusions du Rapport sont mises aux voix et adoptées.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE DE L'AIR DANS LES STATIONS D'OBSERVATION DU PASSAGE DE VÉNUS;

Par MM. A. MÜNTZ et E. AUBIN.

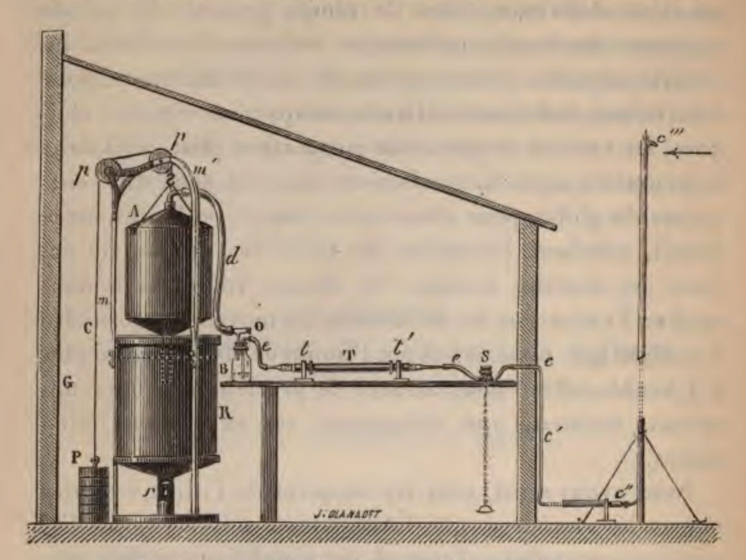
Les recherches effectuées dans ces dernières années sur la constitution de l'atmosphère, au point de vue de sa teneur en acide carbonique, ont modifié les idées anciennement admises sur ce sujet; elles ont montré que ce gaz entre pour une moins forte proportion dans la masse de l'air, qu'on le croyait antérieurement et que les variations que cette proportion est capable de subir se maintenaient entre des limites peu éloignées. Cependant les observations effectuées avec les nouvelles méthodes, d'une précision plus grande, ont été faites dans les régions tempérées et sur des points peu éloignés. Il est important de savoir si cette proportion se maintient constante sur toute la surface du globe, si les variations, dans les stations très éloignées, sont du même ordre et soumises aux mêmes causes.

Dans la séance du 6 mars 1882, M. Dumas, résumant les travaux faits sur ce sujet, a exposé, d'une manière magistrale, l'état de la question; il a tracé en même temps le programme des travaux à exécuter pour établir, d'une manière définitive, dans le temps présent, la grande moyenne de l'acide carbonique existant dans l'air, les chiffres obtenus devant servir de point de repère pour déterminer, à des intervalles de temps plus ou moins éloignés, les variations que cette proportion peut subir dans le cours des âges. Les missions envoyées dans différents points du globe, pour observer le passage de Vénus sur le Soleil, offraient l'occasion de faire des déterminations dans des stations variées; M. Dumas voulut bien nous confier l'exécution de ce travail, au moyen des procédés d'analyse que nous avons eu l'honneur de communiquer à l'Académie, et nous assurer le précieux concours des savants éminents qui dirigeaient ces expéditions lointaines.

Nous avons ainsi, sous les auspices de l'illustre maître et avec les ressources que l'Académie a mises à notre disposition, organisé ce travail en simplifiant autant que possible le rôle des observateurs, qui consistait uniquement à faire passer, dans un tube rempli de ponce potassée, un volume d'air mesuré dans un gazomètre. Ces tubes nous étaient rapportés et nous déterminions, par des méthodes précises, l'acide carbonique qu'ils avaient absorbé.

Le gazomètre servant d'aspirateur et de mesureur consistait en une pipette en tôle galvanisée d'une capacité de 160^{lit} environ. Le jaugeage était fait au préalable. Cette pipette était placée dans un réservoir plein d'eau; elle était mobile et soutenue par une corde s'enroulant sur une poulie. En la laissant retomber, par son propre poids, dans le réservoir, elle se remplissait d'eau; puis, mise en communication avec les appareils d'absorption et soulevée à l'aide de contrepoids, elle servait d'aspirateur, faisant

ainsi passer l'air, avec une régularité suffisamment grande, dans le tube à ponce potassée. Arrivée au haut de sa course, elle était remplie d'un volume d'air constant, dont la température et la pression étaient mesurées. On a fait passer,



A, pipette servant d'aspirateur et de mesureur;
R, réservoir d'eau;
r, robinet de vidange;
*pp*C, corde soutenant la pipette;
P, poids destinés à soulever la pipette;
B, barboteur témoin;
O, orifice de sortie de l'air après l'opération;
T, tube à ponce potassée dans sa gaine métallique;
c c′c″c‴, tube métallique amenant l'air;
S, soufflet pour l'étirage des tubes.

dans chaque opération, la capacité de deux gazomètres. Cette disposition facilitait le travail de l'opérateur; la même eau servait indéfiniment, ce qui pouvait être un grand avantage dans certaines stations.

Les chefs des missions et leurs assistants se sont, au préalable, exercés au maniement des appareils. Nous pou-

vons dire dès maintenant que les opérations ont marché d'une manière satisfaisante et que, si la rupture d'un certain nombre de tubes n'a pu être évitée, les documents rapportés sont cependant assez nombreux pour faire faire à la question un pas considérable.

Les dosages ont été effectués au Conservatoire des Arts et Métiers, dans un local que M. le colonel Laussedat a bien voulu mettre à notre disposition.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

DATES.	HEURES.	ÉTAT DU CIEL.
		Hémisphère
	Mission de Haïti, dirigée par M. Antoine d'Abbadie (station	
	h m h m	
1er nov. 1882.........	2.37 et 7.49 s.	nuageux, à 3h, tonnerre, à 4h43m, pluie très forte................
10 »	3.40 et 7.45 s.	nuageux..........................
1er déc. »	7.20 et 11.10 m.	serein, quelques cirrhus............
10 »	12. 5 et 3.15 s.	serein, nuages à l'horizon..........
20 »	7.30 et 11.30 s.	nuageux.........................
24 »	12.25 et 4. s.	serein............................
1er janv. 1883........	7.20 et 11.25 m.	serein............................
6 »	12.30 et 4.10 s.	serein............................
	Mission de la Floride, dirigée par M. le colonel Perrier (station	
10 nov. 1882.........	2.00 et 5.00 s.	clair, complètement serein.........
14 »	8.45 et midi.	couvert, brouillard.................
20 »	6.00 et 9.30 s.	couvert, puis clair.................
27 »	3.45 et 7.15 s.	couvert, pluie continue............
1er déc. »	2.30 et 6.00 s.	serein............................
10 »	7.30 s. et minuit.	couvert, pluie à 10h................
11 »	midi et 4.00 s.	serein............................
	Mission de la Martinique dirigée par M. Tisserand (station de	
10 oct. 1882..........	4.30 et 7.17 s.	nuageux (néb. 3-4)................
20-21 »	11.24 s. et 3.40 m.	serein............................
10 nov. »	11.30 m. et 4.20 s.	nébulosité 3......................
20-21 »	2.30 m. et 6.30 m.	nébulosité 1......................
1er déc. »	5.30 et 9.10 m.	nébulosité 2......................

nord.

de Pétionville : altitude 355m, longitude 4h5, latitude 18°).

DIRECTION ET VITESSE du vent.	TEMPÉRAT. de l'air.	ÉTAT hygrom.	HAUTEUR barom.	VOLUME d'air à 0° et 760mm.	VOLUME d'acide carbon. à 0° et 760mm.	ACIDE carbon. pour 10000 part d'air (en vol.).
	°		mm	lit	cc.	
N.-O. faible.	23,4	0,93	725,5	275,6	79,08	2,89
calme.	24,0	0,70	728,6	273,0	85,98	3,14
nul.	22,5	0,67	733,7	278,58	79,86	2,86
O. très faible.	27,0	0,65	729,6	272,14	72,29	2,66
calme.	23,0	0,91	730,2	276,02	75,33	2,73
E. faible.	24,0	0,60	728,5	273,76	74,73	2,72
calme.	22,3	0,55	732,1	278,2	72,39	2,60
calme.	28,6	0,54	731,0	271,9	73,04	2,68
			Moyenne			2,78

de Saint-Augustin, fort Marion : longitude 83° 39′, latitude 29° 54′ 7).

N.-E. faible.	19,0	0,73	767,5	295,84	87,92	2,97
nulle, N.-E., faible.	19,0	0,67	764,0	294,46	84,82	2,87
O. faible.	17,8	saturé	755,0	292,44	89,22	3,05
N.-O. presque nulle.	16,5	saturé	761,0	296,68	87,81	2,95
N.-E. très faible.	11,5	0,56	773,0	308,33	88,73	2,87
S.-E. faible.	15,5	»	759,5	297,26	84,52	2,84
N.-E. faible.	14,4	»	766,0	301,37	87,01	2,88
			Moyenne			2,92

Fort-de-France, fort Tartenson : longitude 4h14m40s, latitude 14° 36′).

E.-N.-E.	26,0	»	753,4	281,81	77,09	2,68
N.-E. très faible.	23,5	0,84	748,7	279,54	86,34	3,08
E.-N.-E., force 4.	28,3	0,70	748,2	278,64	75,77	2,71
E.-N.-E., force 4.	24,3	0,75	750,3	282,48	79,05	2,79
E.-N.-E., force 4.	25,4	0,74	753,2	283,34	78,37	2,76
			Moyenne			2,80

DATES.	HEURES.	ÉTAT DU CIEL.
		Hémisphère
	Mission du Mexique, dirigée par M. Bouquet de la Grye	
	h m h m	
26 nov. 1882..........	9.05 m. et 1.20 s.	nuageux..........................
27-28 »	3.30 s. et 6.30 m.	nuageux..........................
29 déc. »	9.22 m. et midi.	nuageux, pluie....................
		Hémisphère
	Mission de Santa-Cruz (Patagonie), dirigée par M. Fleuriais	
5 oct. 1882..........	9.00 m. et midi.	couvert..........................
10 »	1.30 et 4.30 s.	quelques nuages..................
16 »	8.45 et 11.10 s.	pur..............................
20 »	8.15 et midi.	nuageux..........................
25 »	10.00 m. et 1.15 s.	quelques légers nuages............
30 »	7.45 et 11.00 m.	pur..............................
10 nov. »	8.50 et 11.45 m.	alternativ. pur et couv............
16 »	12.15 et 3.00 s.	nuageux s'éclaircis. vers 2h..........
25 »	8.30 et 11.25 s.	temps couvert et à grains..........
1er déc. »	5.00 et 8.10 m.	nuageux..........................
	Mission de Chubut (Patagonie), dirigée par M. Hatt	
21 nov. 1882..........	7.00 et 11.00 s.	nuageux..........................
1er déc. »	9.00 et midi.	clair..............................
	Mission du Chili, dirigée par M. de Bernardières	
10 déc. 1882..........	1.30 et 6.50 s.	pas un nuage au ciel..............
20 »	9.00 et 11.00 s.	temps brumeux....................
27 »	3.30 et 7.15 s.	temps splendide..................
28 »	8.00 et 11.00 m.	pas un nuage......................
28 »	1.35 et 4.15 s.	très beau temps..................

DIRECTION ET VITESSE du vent.	TEMPÉRAT. de l'air.	ÉTAT hygrom.	HAUTEUR barom.	VOLUME d'air à 0° et 760mm.	VOLUME d'acide carbon. à 0° et 760mm.	ACIDE carbon. pour 10000 part. d'air. (en vol.).
nord (suite).						
(station de Puebla, fort Loreto : longitude 100°, latitude 19° 1').						
	°		mm	lit	cc	
E.-S.-E., 3 m.	16,5	0,73	589,3	230,90	65,00	2,81
E., 2 m.	20,9	0,31	589,5	230,10	65,96	2,86
S.-E., 6 m.	10,2	0,95	589,0	230,86	58,31	2,52
			Moyenne			2,73
sud.						
(station de Santa-Cruz : longitude 4° 43' 28", latitude 49° 59' 45").						
O.-N.-O. jolie brise.	14,2	0,51	741,8	297,03	77,10	2,59
calme.	18,8	0,42	763,9	291,88	78,86	2,70
O. 20 à 22 m.	17,2	0,32	748,1	301,89	78,53	2,60
calme.	10,8	0,56	746,0	295,00	76,30	2,58
N.-O. grande brise, 27m.	15,0	0,24	741,6	292,82	75,85	2,58
O. grande brise, 25-28m.	17,8	0,29	738,3	290,36	86,24	2,97
N.-O. J. B. mollissent.	15,8	0,45	743,0	292,94	75,60	2,58
calme.	23,2	0,44	747,4	293,00	77,10	2,63
O. m., jolie brise, fortes raffales dans les grains.	13,4	0,35	745,4	298,40	78,20	2,62
calme.	18,0	0,49	758,3	297,40	83,80	2,81
			Moyenne			2,66
(station de Chubut : longitude 4° 29' 44", latitude 43° 18' 50").						
N.-O. 2 m.	14,9	0,43 / 0,73	753,0	297,30	92,78	3,12
N.-N.-O. 6 m.	26,8	0,53	761,0	286,86	80,21	2,79
			Moyenne			2,95
(station de Cerro-Negro : longitude 73° 1', latitude 33° 16').						
S.-S.-O. 10 m.	25,0	0,33	709,0	263,08	72,72	2,76
S.-S.-E., faible brise.	10,65	0,68	712,0	276,56	78,04	2,82
S.-S.-O., 8 m.	21,0	0,58	713,0	267,40	69,51	2,59
S.-S.-O., 7 m.	26,0	0,43	708,0	265,46	70,72	2,66
S.-S.-O., 10 m.	29,8	0,32	708,0	261,40	69,51	2,65
			Moyenne			2,69

Il ressort de l'inspection de ce Tableau que les proportions d'acide carbonique, contenu dans l'air de ces stations très éloignées, ne diffèrent pas beaucoup de celles que l'on a trouvées dans notre climat; que les variations, sans être beaucoup plus grandes, sont influencées par l'état du ciel et la vitesse du vent, qui exagèrent ou atténuent les influences locales. Les quantités trouvées descendent quelquefois sensiblement au-dessous de celles observées en France et en Allemagne; mais les maxima ne s'élèvent pas au-dessus des nôtres. La moyenne générale est de 2,78. Elle est donc un peu inférieure à celle trouvée par M. Reiset dans le nord de la France (2,962), et à celle que nous avons trouvée nous-mêmes dans la plaine de Vincennes (2,84) et au sommet du Pic du Midi (2,86). Il paraîtrait donc que la grande moyenne doive être un peu inférieure à celle qui serait établie d'après les observations faites en Europe. La moyenne des prises de nuit (2,82) est plus élevée que la moyenne générale, et, dans toutes les stations, elle est supérieure à celle des prises de jour, comme on le voit dans le Tableau suivant :

	Moyennes	
	des prises de jour.	des prises de nuit.
Haïti....................	2,704	2,92
Floride............... .	2,897	2,947
Martinique...............	2,735	2,850
Mexique................	2,665	2,860
Santa-Cruz (Patagonie)....	2,664	2,670
Chubut (Patagonie).......	2,790	3,120
Chili....................	2,665	2,820

On peut donc regarder comme définitivement acquise, sous toutes les latitudes, l'augmentation du taux d'acide carbonique pendant la nuit. Le nombre des prises de nuit a été inférieur à celui des prises de jour, ce qui tend à

abaisser légèrement la moyenne générale obtenue par l'ensemble des résultats.

Si nous ne considérons que les résultats obtenus dans l'hémisphère nord, nous trouvons comme moyenne 2,82, chiffre extrêmement voisin de notre moyenne déterminée en France; mais, dans l'hémisphère sud, nous constatons une diminution appréciable, que nous ne croyons pas devoir être mise sur le compte des erreurs d'observation; nous n'y trouvons, en effet, que 2,71. Il serait prématuré de conclure de ces expériences que l'air de l'hémisphère sud est un peu moins riche en acide carbonique que celui de l'hémisphère nord. Si cependant ces observations étaient confirmées, ce fait trouverait son explication naturelle. La température de l'hémisphère sud est moins élevée que celle de l'hémisphère nord; les glaces du pôle antarctique s'étendent beaucoup plus loin et la température de l'eau de la mer se trouve être plus basse sur une énorme surface. Or on sait, d'après les travaux de M. Schlœsing, que l'équilibre de tension existe entre l'acide carbonique des eaux et celui de l'air, et que l'abaissement de la température influe considérablement sur la valeur qui exprime cette tension. Il n'y aurait donc pas lieu de s'étonner d'une diminution dans la proportion d'acide carbonique de l'air circulant à la surface des nappes d'eau à basse tempé-pérature. Ce ne serait que la constatation sur une grande échelle d'une loi physique bien établie.

Le mélange de grandes masses d'air et la diffusion des gaz ne peuvent s'opérer assez vite pour que ces variations, dues à des causes naturelles, échappent à l'analyse. Les procédés adoptés nous paraissent donner une sécurité complète, et si des variations ont été observées, elles existent sûrement.

Quant au problème soulevé par la comparaison entre les chiffres de l'hémisphère nord et ceux de l'hémisphère sud, il recevra sa solution dans un avenir très rapproché.

M. le Dr Hyades, attaché à la mission du cap Horn, exécute dans cette station, depuis près d'un an, des prises fréquentes qui se continueront pendant toute la durée de cette mission et qui se compléteront par celles qu'il sera possible de faire, à bord de la *Romanche*, pendant le voyage de retour. Ces nombreuses déterminations, faites dans une station si rapprochée du pôle antarctique, fourniront des résultats d'un grand intérêt.

Comme résultat général de ces expériences, on voit que les variations dans le taux de l'acide carbonique sont un peu plus grandes que les derniers travaux ne l'avaient fait penser et que la grande moyenne du taux d'acide carbonique dans l'air devra être légèrement abaissée.

Nous attendons les résultats des expériences exécutées au cap Horn, pour fixer cette moyenne d'après l'ensemble de toutes ces observations.

En terminant cette Note, nous désirons remercier M. Dumas, qui a inspiré ces recherches, et les savants éminents qui nous ont prêté leur concours.

RECHERCHES SUR LA PRODUCTION DE BORATES CRISTALLISÉS PAR VOIE HUMIDE ;

PAR M. ALFRED DITTE.

J'ai indiqué en 1873 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 783-892), une méthode générale qui conduit à préparer des borates cristallisés par voie sèche et, après avoir décrit un certain nombre de ces sels, j'ai également fait connaître (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 490) un procédé qui permet de doser facilement l'acide borique sous la forme de borate de

chaux cristallisé. Je me propose d'exposer dans ce travail les moyens qui permettent d'obtenir des cristaux de borates hydratés, déposés au sein de liquides.

On sait que, lorsqu'on les mélange avec des dissolutions métalliques, les borates alcalins donnent immédiatement des précipités légers, volumineux, et ne présentant aucun indice de cristallisation ; ils sont fort difficiles à laver, soit qu'ils se collent aux filtres et les bouchent, soit qu'ils restent longtemps en suspension dans le liquide qui les baigne ; de plus, leur composition est variable et dépend de la durée plus ou moins prolongée des lavages. Ce sont là, en effet, des matières que l'eau décompose en leur enlevant de l'acide borique ; cependant, connaissant les circonstances dans lesquelles cette décomposition s'effectue, et les lois qui règlent tous les phénomènes de dissociation par les liquides, on peut se placer dans des conditions où la destruction du sel par l'eau n'est plus possible ; on peut alors obtenir, par voie humide, plusieurs groupes de borates, nettement cristallisés.

I. — Borates de chaux.

Lorsqu'on mélange une solution de borax et une de nitrate de chaux, quel que soit d'ailleurs celui des sels qui demeure en excès, on voit former un précipité blanc, léger et très volumineux. Si on le lave à froid, par décantation, avec de l'eau pure, on constate que celle-ci lui enlève de la chaux et de l'acide borique en proportions variables ; bientôt le précipité semble diminuer de volume et, au bout de quelque temps, il se rassemble très facilement au fond du vase, mais il a complètement changé de nature. Voyons ce qui s'est passé :

Prenons le précipité blanc, formé par du borax pur dans du nitrate de chaux et lavons-le pour enlever le sel resté en excès ; on obtient alors une matière qui, après

dessiccation, correspond à la formule $2BoO^3CaO$. Ce précipité, mis au contact de l'eau, s'y dissout partiellement en donnant une solution légèrement alcaline, qui renferme par litre :

Borate de chaux (BoO^3, CaO)......	2,11
Acide borique ($BoO^3, 3HO$)......	1,60

Si l'on décante la liqueur claire pour la remplacer par de l'eau pure et qu'on répète plusieurs fois successivement cette opération, on constate qu'à la température de 10°, la composition de la liqueur reste sensiblement invariable; on trouve, par exemple, dans un litre :

	BoO^3, CaO.	$BoO^3, 3HO$.
	2,11	1,59
Après addition d'eau, la liqueur renferme.	2,00	1,68
Après nouvelle addition d'eau	2,11	1,59
Après nouvelle addition d'eau	2,11	1,48
Après nouvelle addition d'eau	2,11	1,59
Après nouvelle addition d'eau	2,11	1,59
Après addition d'une très grande quantité d'eau..	2,11	0,50
Après nouvelle addition d'une très grande quantité d'eau......................	2,11	0,17

mais, quand on ajoute de grandes quantités d'eau, la proportion d'acide borique finit par diminuer jusqu'à devenir nulle, et alors le précipité qui se rassemble avec facilité au fond de la liqueur correspond à la formule BoO^3, CaO.

Ainsi, à la température ordinaire, le borax donne dans le nitrate de chaux un précipité de biborate $2BoO^3, CaO$, mais l'eau le décompose en lui enlevant de l'acide borique, ce qui explique que la composition du précipité varie suivant qu'il a été lavé plus ou moins, car il contient alors des mélanges du borate BoO^3, CaO avec le borate $2BoO^3, CaO$ jusqu'à ce que ce dernier soit entièrement

décomposé. La composition de la liqueur reste d'ailleurs la même, conformément aux lois de la dissociation par l'eau, tant qu'il reste du borate $2BoO^3, CaO$, capable de fournir de l'acide borique aux nouvelles quantités d'eau que l'on ajoute.

1° Le précipité blanc formé par un sel de chaux dans le borax correspond à la formule $2BoO^3, CaO, 5HO$, mais il n'est pas cristallisé; on peut l'obtenir sous cette forme, en opérant de la manière suivante : on ajoute un lait de chaux à une solution d'acide borique saturée à 40° environ, puis on filtre la liqueur; celle-ci, chauffée avec précaution, commence à se troubler vers 70° en donnant un précipité blanc, qui se redissout dans le liquide quand on le laisse refroidir; si, une fois ce dépôt formé, on supprime la liqueur mère, de manière à n'en laisser qu'une très faible partie, le précipité abandonné à son contact s'y transforme peu à peu et, au bout d'un mois, il est entièrement changé en cristaux, formés de petites aiguilles courtes, assemblées en groupes, rayonnés et correspondant à la formule

$$2BoO^3, CaO, 3HO.$$

2° Le précipité blanc de biborate de chaux, bien lavé, de manière à le purifier et même en partie décomposé par le lavage, est mis en contact avec un excès d'eau de chaux; il se transforme au bout de quelques instants en une matière bien moins volumineuse, puis, au bout de quelques heures, en cristaux qui se déposent le long des parois du vase; la transformation est complète en présence d'un excès d'eau de chaux. On obtient ainsi des prismes à six pans, ou des tables minces, hexagonales, plus ou moins allongées; ces cristaux sont très nets, très réfringents, souvent surchargés de facettes, et ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée; leur composition répond à la formule

$$BoO^3, CaO, 7HO,$$

chauffés aux environs de 80°, ces cristaux s'effleurissent avec une grande rapidité, laissant le sel anhydre BoO^3,CaO.

Le borate neutre de chaux se dissout dans l'eau, qui, à 10°, en retient 2gr et qui ne le décompose pas; la solution, franchement alcaline, n'est pas décomposée par l'acide carbonique de l'air. C'est ce sel que renferme surtout la liqueur qui provient du lavage du biborate; elle est en effet alcaline, cristallisable à l'air, et donne, quand on l'évapore très lentement, des petits cristaux de borate neutre.

3° Enfin, quand on traite par un lait de chaux une solution saturée d'acide borique à 40° et qu'on filtre la liqueur, celle-ci est limpide et ne dépose rien par le refroidissement; mais, quand on l'évapore lentement, à la température ordinaire, elle commence à déposer des aiguilles, une grande partie du sel grimpe le long des parois du vase, mais au fond se déposent de petits cristaux transparents, qui contiennent

CaO................	10,14
BoO^3	50,72
Eau.................	39,14
	100,00

nombres qui conduisent à la formule

$$4BoO^3, CaO, 12HO.$$

C'est ce tétraborate, qui est décomposé par l'eau à 70° avec formation d'acide borique libre et de biborate moins soluble, et stable dans la liqueur fortement acide; le biborate est à son tour dédoublé par l'eau en acide borique et borate neutre, qui peut cristalliser quand on évapore la dissolution.

II. — BORATES DE STRONTIANE.

Une dissolution chaude d'acide borique n'attaque pas le carbonate de strontiane, de même qu'elle ne dissout pas le carbonate de chaux; mais, si l'on ajoute une solution de strontiane caustique, il se forme un précipité qui se dissout dans l'acide en excès; en cessant de verser de la strontiane dès que le précipité devient persistant et filtrant la liqueur, celle-ci donne par refroidissement des cristaux blancs qui contiennent $4BoO^3, SrO, 12HO$.

La liqueur ne précipite pas, quand on la chauffe, en donnant un biborate; celui-ci se produit, comme le biborate de chaux, quand on mélange un sel de strontiane avec du borax; il se forme un volumineux dépôt auquel l'eau enlève de l'acide borique et qui, abandonné avec une solution de strontiane en excès, cristallise. On obtient, de cette sorte, des cristaux incolores, transparents, entièrement solubles sans décomposition dans l'eau qui, à 10°, en retient par litre 2,3. Ils répondent à la formule

$$BoO^3, SrO, 5HO.$$

III. — BORATES DE BARYTE.

Lorsque, à une solution saturée d'acide borique à 50°, on ajoute de l'eau de baryte saturée à 80° environ, chaque goutte de celle-ci détermine la formation d'un abondant précipité blanc, qui se redissout par l'agitation; en continuant de verser de la baryte tant que le précipité se redissout, de manière à laisser dans la liqueur de l'acide borique en excès, elle dépose, en refroidissant, de petits octaèdres transparents, modifiés par des facettes et contenant $4BoO^3, BaO, 12HO$.

Le précipité, qu'on obtient par l'action du borax sur un sel de baryte, se comporte comme ceux de strontiane et

de chaux. C'est un biborate que l'eau décompose; mis en digestion avec une solution de baryte, il se transforme en quelques heures et donne de beaux cristaux brillants et transparents, dont la formule est $BoO^3,BaO,5HO$. Soumis à l'action de la chaleur, ils perdent leur eau, se déshydratent totalement, et fondent au rouge en une masse vitreuse.

IV. — Borates de magnésie.

Quand on traite par un excès d'hydrocarbonate de magnésie (magnésie blanche) une solution saturée d'acide borique à 30° ou 40°, il s'en dissout une quantité notable, et la liqueur filtrée est très riche en magnésie; si on l'évapore lentement à 70°, quand elle est réduite au quart environ de son volume, elle commence à déposer des croûtes cristallines sur les bords de la capsule et de petits cristaux par refroidissement. Ceux-ci sont blancs et se dissolvent lentement dans l'eau; leur composition conduit à leur donner la formule $4BoO^3,MgO,12HO$.

La liqueur qui se comporte comme on vient de le dire, tant que la température ne dépasse pas 70°, se trouble vers 80°; il se forme un dépôt blanc qui augmente rapidement, à mesure que la température s'élève davantage et qui se dépose sans difficulté au fond du vase sous la forme de flocons, qui se redissolvent avec une extrême rapidité pendant le refroidissement de la liqueur. Le précipité, séparé d'une solution bouillante et abandonné au contact d'une petite quantité d'eau mère, peut rester gélatineux pendant plusieurs mois à la température de 15° à 20°; mais celle-ci descendant à +3°, il se transforme en quelques heures en beaux cristaux transparents. Ce sont des prismes incolores, à quatre pans, terminés par un plan perpendiculaire aux arêtes, et dont la composition est

$$BoO^3,MgO,4HO,$$

Quand on mélange deux solutions concentrées et froides, l'une de borax, l'autre de nitrate de magnésie, cette dernière étant en excès, il ne se produit rien d'abord; mais, au bout de quatre ou cinq semaines, on observe au fond du vase la formation de beaux cristaux transparents, qui contiennent $4BoO^3, 3MgO, 6HO$.

V. — Borates de cadmium.

Lorsque, à une solution froide et saturée d'acide borique, on ajoute du carbonate de cadmium récemment précipité à froid, il se dissout avec dégagement d'acide carbonique, la dissolution s'effectuant mieux d'ailleurs à une température voisine de 30°; la liqueur, filtrée en présence d'un excès de carbonate de cadmium, est limpide et, lentement évaporée à la température ordinaire, elle dépose en se concentrant des cristaux qui renferment :

CdO	22,44
HO	30,45
BoO^3	47,50
	100,00

c'est-à-dire $4BoO^3, CdO, 10HO$.

Ces cristaux se dissolvent dans l'eau, et la solution, comme la liqueur précédente d'ailleurs, se décompose quand on la chauffe; dès 50°, elle commence à se troubler, il se forme un précipité blanc qui augmente à mesure que la température s'élève et qui se redissout par le refroidissement de la liqueur; le précipité produit à l'ébullition et séparé de la majeure partie de l'eau mère cristallise au bout de quelques jours; il se forme de belles aiguilles déliées et brillantes qui se groupent toujours en faisceaux assemblés à angle droit et formant une croix dont les quatre branches vont en s'épanouissant légèrement; ils contiennent $2BoO^3, CdO, 2HO$.

On voit que la chaleur décompose la dissolution de tétraborate de cadmium en biborate qui se dépose, et acide borique; en effet, la liqueur séparée du précipité de biborate ne contient que des traces de cadmium et donne par évaporation des cristaux d'acide borique.

VI. — Borates de zinc.

Le carbonate de zinc hydraté se comporte comme celui de cadmium au contact d'une solution d'acide borique saturée à 30°; il se dépose, par évaporation lente, des cristaux de tétraborate de zinc, $4BoO^3, ZnO, 10HO$.

Quand on la chauffe, cette dissolution de tétraborate se trouble vers 50° avec formation d'un précipité blanc; celui-ci séparé de la majeure partie de l'eau mère cristallise peu à peu, et les cristaux obtenus correspondent à la formule $2BoO^3, ZnO, 4HO$.

Ces mêmes cristaux de biborate, s'obtiennent encore quand on fait bouillir de l'hydrocarbonate de zinc avec une solution saturée d'acide borique; le carbonate se transforme en un précipité blanc qui, au bout de quelques jours, est entièrement cristallisé. Il suffit même de chauffer le carbonate de zinc avec une solution saturée d'acide borique à 60°; déjà à cette température le tétraborate est détruit, et il se dépose un précipité gélatineux qui, après quelques jours, est tout entier transformé en cristaux.

Le biborate est soluble dans l'eau, mais celle-ci le décompose, lui enlève son acide borique, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée; à mesure qu'on enlève de l'acide borique, l'oxyde de zinc mis en liberté rend la liqueur de plus en plus trouble; on obtient, après quelques lavages, un résidu blanc insoluble entièrement formé d'oxyde de zinc.

Les cristaux de biborate sont de petits prismes à quatre pans fréquemment terminés par un biseau également in-

cliné sur les faces latérales; ils donnent de belles couleurs dans la lumière polarisée.

Le précipité blanc qu'on obtient en versant du borax dans un sel de zinc est décomposable par l'eau comme le biborate cristallisé, il se dissout avec la plus grande facilité dans l'ammoniaque; si l'on en sature cette dernière à 60° environ, puis qu'on abandonne la liqueur filtrée dans un vase fermé, il se dépose au bout de quelques jours une masse cristalline formée de très fines aiguilles assemblées en houppes radiées. Celles-ci se transforment peu à peu à la température de 10° et se changent en gros prismes incolores réfringents; ces derniers portent sur deux systèmes d'arêtes, et sur deux angles, des modifications très nettes et assez nombreuses; ils donnent fréquemment naissance à des macles. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air, et leur composition, qui est la suivante:

ZnO	11,51
BoO^3	48,16
AzH^4O	28,01
HO	12,32
	100,00

conduit à leur assigner la formule

$$(BoO^3, ZnO), 4(BoO^3, AzH^4O), 5HO.$$

VII. — Borates de nickel.

Le carbonate de nickel dissous à une température inférieure à 30° dans une dissolution saturée d'acide borique, donne une liqueur verte qui, par évaporation lente, dépose des cristaux de tétraborate $4BoO^3, NiO, 10HO$; le même sel se produit encore quand on abandonne à la température ordinaire de l'hydrocarbonate de nickel dans une solution maintenue saturée d'acide borique; le précipité gé-

latineux primitif se transforme graduellement en cristaux qui renferment, comme les précédents :

		Théorie.
NiO	13,79	13,53
BoO^3	52,30	52,64
HO	33,91	33,83
	100,00	100,00

Le tétraborate de nickel se présente sous la forme de petits cristaux vert clair, brillants, aplatis et chargés de facettes ; soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau et devient jaune ; l'eau le dissout à froid, mais la solution chauffée vers 40° commence à se troubler : elle donne un dépôt vert clair gélatineux qui se redissout par le refroidissement, et qui, séparé de la majeure partie de l'eau mère, se transforme très lentement en cristaux ; la modification est complète au bout d'un mois environ à la température ordinaire ; on obtient alors de petits octaèdres transparents, réguliers, portant une troncature sur tous leurs angles ; ils perdent de l'eau quand on les chauffe et contiennent

		Théorie.
NiO	22,53	22,50
BoO^3	44,07	43,75
HO	33,40	33,75
	100,00	100,00

c'est donc un biborate correspondant à la formule

$$2BoO^3, NiO, 6HO.$$

VIII. — Borates de cobalt.

Le carbonate de cobalt, mis en contact avec une solution d'acide borique saturée à 30°, se comporte absolument comme celui de nickel ; il se produit une liqueur rose qui,

lentement évaporée à la température ordinaire, laisse déposer des petits cristaux roses, dont la composition

		Théorie.
CoO...........	12,97	12,67
BoO^3..........	48,98	49,29
HO............	38,05	38,04
	100,00	100,00

est celle du tétraborate $4BoO^3, CoO, 12HO$.

Ces cristaux deviennent bleu foncé par la calcination; l'eau les dissout à froid, mais la solution se trouble dès 45° et donne un précipité qui, en cristallisant comme celui de nickel, se transforme en biborate $2BoO^3, CoO, 10HO$. Ces cristaux contiennent en effet :

		Théorie.
CoO...........	18,43	18,36
BoO^3..........	35,11	35,71
HO............	46,46	45,93
	100,00	100,00

Les cristaux de biborate de cobalt sont de petits prismes transparents, tronqués au sommet et formant tantôt des aiguilles minces, tantôt des lames rectangulaires étroites; ils sont roses, mais, par l'action de la chaleur, ils deviennent bleu foncé en se déshydratant.

VIII. — Borate d'alumine.

Quand on traite un sel d'alumine par un excès de borax, on obtient un précipité gélatineux difficile à laver: il perd de l'acide borique par les lavages successifs et finalement il se réduit à de l'alumine pure. Lorsqu'au contraire on introduit de l'alumine gélatineuse dans une solution saturée et chaude d'acide borique, elle se combine à cet acide, mais on ne trouve pas trace d'alumine dans la liqueur. Le

dépôt insoluble se rassemble alors en une masse blanche qui, une fois sèche, présente la composition d'un biborate à équivalents égaux BoO^3, Al^2O^3; l'eau la décompose en lui enlevant tout son acide borique. Après dessiccation, on obtient une matière blanche excessivement réfractaire, inattaquable aux acides, et résistant même à l'acide sulfurique concentré; la potasse fondue la dissout en donnant un mélange de borate et d'aluminate alcalins.

IX. — Borates de cuivre.

On obtient encore de petits cristaux bleus de tétraborate en dissolvant de l'hydrate de cuivre dans une solution d'acide borique saturée à 40°, puis évaporant lentement, à la température ordinaire, la liqueur bleue ainsi produite; mais il se forme surtout de beaux cristaux, quand on fait intervenir l'ammoniaque.

Le précipité bleu que donne le borax dans un sel de cuivre est décomposé par l'eau, et il se dissout facilement à 40° environ dans l'ammoniaque concentrée. Par le refroidissement, on observe le dépôt de beaux prismes bleu foncé et transparents; ils sont inaltérables à l'air, solubles dans l'ammoniaque légèrement chauffée, et se déposent de nouveau quand on la laisse refroidir; sous l'action de la chaleur, ils perdent de l'eau et de l'ammoniaque, laissant du borate de cuivre comme résidu; ces cristaux contiennent :

BoO^3	32,38
CuO	19,04
AzH^4O	48,58
	100,00

nombres qui conduisent à la formule

$$2BoO^3, CuO, 4AzH^4O.$$

La liqueur qui a déposé ce borate donne au bout de

quelque temps des cristaux d'une autre nature; ce sont des paillettes minces, brillantes, bleu clair, se formant dans une liqueur moins ammoniacale que le sel précédent. Ces cristaux, inaltérables à l'air, se dissolvent dans l'ammoniaque et, quand elle est concentrée, se transforment en les précédents; la solution ammoniacale portée à l'ébullition dépose une poudre bleue qui ne renferme pas d'ammoniaque; elle présente la composition du biborate de cuivre, mais elle n'est pas cristallisée.

Les paillettes bleu clair renferment :

BoO^3	36,25
CuO	20,99
AzH^4O	42,75
	100,00

nombres qui correspondent à

$$2BoO^3, CuO, 3AzH^4O.$$

Enfin la liqueur qui a déposé ces derniers cristaux perd de l'ammoniaque, quand on la maintient à une température voisine de 60° ; elle abandonne bientôt une poudre dense, cristalline, formée de petits cristaux bleu verdâtre; ceux-ci contiennent encore moins d'ammoniaque et répondent à la formule

$$2BoO^3, CuO, 2AzH^4O$$

déduite des nombres suivants :

$2BoO^3CuO$	67,85
AzH^4O	32,15
	100,00

X. — Borate d'argent.

Le borax donne dans une solution de nitrate d'argent un volumineux précipité blanc de borate d'argent AgO, BoO^3,

qui se dissout dans une grande quantité d'eau en laissant quelquefois un très faible résidu. Mais, si on lave le précipité dans l'obscurité, il perd sa belle teinte blanche, devient gris, se fonce de plus en plus, et finalement il reste une matière gris foncé à peu près insoluble dans l'eau. On peut se rendre facilement compte de ce qui se passe dans ces circonstances.

Le précipité blanc de borate neutre est entièrement soluble dans de l'eau faiblement chargée d'acide borique, et celle-ci en retient par litre et à la température ordinaire $1^{gr},7$ environ; il n'en est plus de même quand on opère avec de l'eau pure; elle dissout bien le borate d'argent, mais en même temps elle en décompose une certaine quantité jusqu'à ce que, à la température de l'expérience, elle contienne une quantité d'acide libre déterminée; si alors on enlève le liquide et qu'on le remplace par de l'eau pure, une nouvelle quantité de borate sera dissoute, une autre sera décomposée, et, en répétant cette opération un certain nombre de fois successives, on aura dissous une partie du précipité primitif de borate et transformé l'autre en oxyde d'argent pur. Ainsi, par exemple, en opérant comme il vient d'être dit, on trouve pour la composition de 1^{lit} de la liqueur qui surnage le précipité :

	BoO^3AgO.	$BoO^3,3HO$.	
	1,61	1,27	précipité blanc.
Après addition d'eau...	1,89	1,18	»
» ...	1,70	1,31	»
Après remplacement de toute la liqueur par de l'eau pure..........	1,51	1,35	»
Après addition d'eau...	1,70	1,21	»
Après remplacement de toute la liqueur par 4 fois son vol. d'eau pure.	1,70	1,32	le précipité commence à devenir gris.

	BoO^3AgO.	$BoO^3,3HO$.	
Après addition d'eau...	1,70	1,18	le précipité commence à devenir gris.
Après remplacement de toute la liqueur par de l'eau............	1,70	1,18	précipité gris.
Après remplacement de toute la liqueur par de l'eau..............	1,70	1,24	précipité gris foncé.
Après remplacement de toute la liqueur par de l'eau..............	0,83	1,20	»
On ajoute de l'eau.....	0,40	1,30	»
»	0,38	0,79	»
»	0,37	0,41	»

On voit par les nombres ci-dessus qu'à la température ordinaire l'eau dissout des quantités constantes de borate d'argent et d'acide borique, et qu'en même temps le précipité s'enrichit en oxyde d'argent, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que cet oxyde à l'état de pureté; si l'on continue alors à ajouter de nouvelles quantités d'eau, la liqueur qui surnage le précipité change de composition à mesure qu'on l'étend davantage.

Ainsi l'eau décompose le borate neutre d'argent dès qu'elle ne contient pas $1^{gr},25$ environ d'acide borique libre ($BoO^3,3HO$) par litre, ce qui correspond à $1^{gr},9$ environ de borax; or, comme l'a montré H. Rose, ce sel est décomposé par de grandes quantités d'eau; on s'explique facilement alors comment une solution concentrée de borax donne dans le nitrate d'argent un précipité blanc de borate, tandis qu'une solution étendue de ce même sel y donne un dépôt gris d'oxyde, semblable à celui que forme une solution alcaline très étendue. Cela tient à ce qu'une solution concentrée de borax étant partiellement décomposée par l'eau donnera un mélange d'oxyde et de borate d'argent, et,

si la quantité d'acide borique libre provenant du dédoublement du borate alcalin n'atteint pas au moins $1^{gr},25$ par litre, la liqueur elle-même décomposera le borate métallique qui tendrait à se former; avec une solution contenant par litre moins de $1^{gr},9$ de borax, on n'aura qu'un dépôt d'oxyde d'argent pur.

L'oxyde d'argent hydraté ne se dissout qu'en très petite quantité dans une solution saturée d'acide borique à 50°, et la liqueur dépose par le refroidissement de petits cristaux contenant de l'argent; mais ils ne sont pas nets et paraissent mélangés avec de l'acide borique en excès.

XI.

Il résulte, en résumé, de cette étude que les borates les plus faciles à obtenir cristallisés par voie humide sont des tétraborates répondant à la formule

$$4\,BoO^3, MO, n\,HO,$$

et qui se produisent en présence d'acide borique en excès; l'eau les décompose, surtout quand la température s'élève et l'on observe alors la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide; malgré cela, l'existence du tétraborate cesse bientôt d'être possible dans la liqueur de plus en plus chaude, et l'on obtient un dépôt de biborate

$$2\,BoO^3, MO, n\,HO,$$

qui, abandonné dans une petite quantité d'eau mère, y cristallise au bout d'un temps plus ou moins long. Si d'ailleurs, après avoir chauffé une solution de tétraborate, on la laisse refroidir, la réaction inverse se produit, la quantité d'acide borique dépassant celle qui caractérise la dissociation du tétraborate à la température ordinaire, ce sel se reforme aux dépens de l'acide libre et du biborate, et le précipité déterminé par l'action de la chaleur disparaît en totalité.

Les biborates, à leur tour, sont décomposables par l'eau pure, qu'ils soient sous la forme de cristaux ou sous celle de précipités obtenus par double décomposition ; ils perdent de l'acide borique et se transforment en borates neutres rentrant dans la formule générale

$$BoO^3, MO, nHO.$$

Ceux-ci, lorsqu'il s'agit des métaux alcalino-terreux, s'obtiennent plus aisément cristallisés, quand on met un biborate en digestion avec un excès de la base qu'ils renferment.

En définitive, j'ai pu obtenir par ces divers procédés les sels suivants :

$4BoO^3, MO, nHO.$	$2BoO^3, MO, nHO.$	$BoO^3, MO, nHO.$
$4BoO^3, CaO, 12HO$	$2BoO^3, CaO, 3HO$	$BoO^3, CaO, 7HO$
$4BoO^3, SrO, 12HO$	$2BoO^3, CdO, 2HO$	$BoO^3, SrO, 5HO$
$4BoO^3, BaO, 12HO$	$2BoO^3, ZnO, 4HO$	$BoO^3, BaO, 5HO$
$4BoO^3, MgO, 12HO$	$2BoO^3, NiO, 6HO$	$BoO^3, MgO, 4HO$
$4BoO^3, CdO, 10HO$	$2BoO^3, CoO, 10HO$	
$4BoO^3, ZnO, 10HO$		
$4BoO^3, NiO, 10HO$		
$4BoO^3, CoO, 12HO$		

Enfin les borates dont la base est susceptible de s'unir à l'ammoniaque peuvent donner des sels ammoniacaux, tels que les borates de cuivre :

$$2BoO^3, CuO, 2AzH^4O$$
$$2BoO^3, CuO, 3AzH^4O$$
$$2BoO^3, CuO, 4AzH^3O$$

ou des sels doubles, tels que le borate de zinc :

$$(BoO^3, ZnO), 4(BoO^3, AzH^4O), 5HO.$$

Tous ces sels perdent leur eau ou leur ammoniaque quand on les chauffe, et ils laissent, mais sous forme de poudre amorphe, les borates anhydres correspondants.

SUR LE BROMURE DE MÉTHYLÈNE;

PAR M. LOUIS HENRY,
Professeur de Chimie à l'Université de Louvain.

Les recherches que j'ai entreprises sur la différence d'aptitude réactionnelle des corps halogènes dans les composés organiques m'ont amené à m'occuper des dérivés méthyléniques, composés d'autant plus importants, au point de vue dynamique, qu'ils sont plus simples. Malheureusement nos connaissances sur cet ordre de dérivés sont encore, malgré les travaux remarquables dont ils ont été l'objet, bien incomplètes, surtout comparativement à celles que nous possédons sur les dérivés de l'éthylène.

La présente Notice est consacrée à l'un de ces composés, le bromure de méthylène, corps peu étudié jusqu'ici.

Le bromure de méthylène CH^2Br^2 a été signalé, pour la première fois, en 1859, par M. Butlerow, comme devant être le produit de l'action du brome sur l'iodure de méthylène. Il semble que M. Butlerow, au milieu de ses grands travaux, n'a réalisé cette réaction que comme essai qualitatif, car il ne décrit pas le produit qu'elle fournit, sur lequel d'ailleurs il n'est pas revenu ultérieurement (1).

Plus tard, en 1874, ce composé a été obtenu par M. A. Steiner (2), à côté du bromoforme, dans l'action du brome sur le bromure de méthyle en vase clos. D'après M. Steiner, le bromure de méthylène bout à 80°-82° et a pour densité 2,0844 à 11°,5.

---

(1) Voici comment s'exprime M. Butlerow : « Wird Iodmethylen mit Brom behandett, so scheidet sich ebenfalls Iod aus, und man bekommt ohne Zweifel die entsprechende Bromverbindung $C^2H^2Br^2$ » (*Annalen der Chemie*, t. CXI, p. 251, année 1859).

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. VII, p. 507.

Mes indications ne concordent pas avec celles de M. Steiner.

J'ai refait à mon tour ce corps par la réaction indiquée par M. Butlerow et dans les conditions où j'ai obtenu autrefois le chloro-bromure d'éthylène $(C^2H^4)ClBr$ à l'aide du chloro-iodure correspondant.

Le brome réagit aisément, mais paisiblement, sur le bi-iodure de méthylène CH^2I^2 (1) sous l'eau; on constate, après quelque temps, un échauffement notable, moins intense cependant que quand le brome expulse l'iode vis-à-vis d'un groupement hydrocarboné plus riche en hydrogène que CH^2. Le départ de l'iode n'est complet que par un notable excès de brome; j'en ai employé le double de la quantité théoriquement nécessaire; la raison de cette proportion est que le brome se combine avec l'iode expulsé pour former le bromure d'iode IBr.

L'équation

$$CH^2I^2 + Br^4 = CH^2Br^2 + 2BrI$$

représente la réaction totale; même dans ces conditions, aucun phénomène de substitution bromée ne se produit.

On achève l'opération en enlevant le bromure d'iode par une lessive alcaline et l'on distille après dessiccation; le produit qui en résulte est d'une pureté remarquable.

Ainsi préparé, le bromure de méthylène constitue un liquide incolore, mobile, d'une limpidité parfaite, d'une odeur suave comme celle du chloroforme, d'une saveur douce et piquante à la fois.

(1) J'ai préparé l'iodure de méthylène par la réduction de l'iodoforme à l'aide de l'acide iodhydrique, d'après le procédé excellent indiqué par M. Baeyer (*Berichte*, t. V, p. 1095).

450gr d'iodoforme m'ont fourni en cinq opérations successives environ 220gr de produit; j'aurais dû en obtenir théoriquement 300.

Une autre fois, 550gr d'iodoforme m'ont fourni en six opérations 230gr de produit, ce qui représente 68 pour 100 du rendement théorique. J'avais employé cette fois de l'acide iodhydrique plus concentré que l'acide bouillant à 127°.

La lumière ne l'altère pas, quand il est bien pur.

Il bout *fixe* à 98°,5 sous la pression de 756mm, toute la colonne mercurielle étant dans la vapeur.

A 0°, sa densité par rapport à l'eau à la même température est 2,4930.

Son coefficient de dilatation à 10° est égal à 0,001001; à 0° il est 0,0009736 ([1]).

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,96.

Substance	0gr,1492
Pression barométrique	768m
Mercure soulevé	535m
Tension de la vapeur	233m
Volume »	86cc
Température	100°.

La densité calculée est 6,01.

([1]) C'est M. P. de Heen qui a eu l'obligeance de faire cette détermination. Voici la Note qu'il m'a remise à ce sujet.

Origine des températures	10°
Températures d'observation	t
Différence de celles-ci avec la température initiale	τ

Valeurs de t.	Valeurs de τ.	Volumes.
10	0	1,000
20,48	10,48	1,0106
30,25	20,25	1,0211
40,62	30,62	1,0324
50,60	40,60	1,0438
60,65	50,65	1,0558
70,95	60,95	1,0631
80,40	70,40	1,0797

Ces valeurs peuvent s'exprimer par la formule générale

$$V = 1 + 0,001001\,\tau + 0,000001859\,\tau^2.$$

On a encore

$$\frac{dV}{dt} = 0,001001 + 0,000003718\,\tau.$$

Le coefficient de dilatation à 10°, a^{10}, est égal à 0,001001 ; à 0°, il est égal à

$$\left(\frac{dV}{dt^0}\right) \times \frac{V^{10}}{V^0} = 0,0009736\,;$$

ce coefficient de dilatation est donc faible, si l'on a égard à la température d'ébullition du produit.

On congèle aisément l'iodure de méthylène de même que le bromoforme; il n'en est pas de même du bibromure CH^2Br^2 qui ne solidifie pas encore dans un mélange réfrigérant marquant — 12° et où le bibromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ se prend immédiatement.

Les propriétés du bibromure de méthylène sont les propriétés ordinaires des composés de cette nature : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.; il réagit aisément sur les composés métalliques, potassiques, argentiques, etc.

J'ai constaté notamment qu'il fait facilement la double décomposition avec le phénate potassique C^6H^5-OK au sein de l'alcool; la réaction est complète après quelques heures de chauffe au bain d'eau dans un appareil à reflux; il en résulte du *méthane bioxyphénylique* $CH^2\begin{matrix}\diagup OC^6H^5\\ \diagdown OC^6H^5\end{matrix}$, liquide incolore, quelque peu épais, d'une légère odeur phénolique, d'une densité 1,1136 à 18°, bouillant fixe et sans décomposition à 293°-295° sous la pression de 758^{mm} (1).

On sait avec quelle facilité et quelle netteté le pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ réagit sur le bibromure d'éthylène pour le transformer en $C^2H^4\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Br\end{matrix}$. J'avais espéré qu'il en serait de même avec le bibromure $CH^2\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown Br\end{matrix}$ et obtenir ainsi le chlorobromure $CH^2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Br\end{matrix}$. Il n'en a rien été; la

---

(1) Je reviendrai plus tard sur ce composé remarquable par sa stabilité. Il complète la série des dérivés oxyphényliques du méthane :

$CH^3(OC^6H^5)$ liquide (ébullition, 152°)
$CH^2(OC^6H^5)^2$ liquide (ébullition, 293°)
$CH(OC^6H^5)^3$ solide (fusion, 71°,5), non distillable.

(TIEMANN, *Berichte von Berlin*, t. XV, p. 2685, année 1882.)

réaction de $SbCl^5$ sur CH^2Br^2 est faible et lente : il est nécessaire de chauffer légèrement pour la déterminer; de plus, elle est totale et ne fournit que CH^2Cl^2. D'un mélange de CH^2Br^2 et $SbCl^5$ dans les proportions

$$(CH^2Br^2)^2 \quad \text{et} \quad SbCl^5;$$

j'ai obtenu un mélange de CH^2Cl^2 et CH^2Br^2 inaltéré.

La comparaison des formules

$$CH^2Br^2 \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^2Br \\ \vert \\ CH^2Br^2 \end{array}$$

rend compte de cette différence; richesse relative en hydrogène vis-à-vis du brome, d'une part pénurie de l'autre.

CH^2Br^2..........	$H = 1,15$ pour 100
CH^2Br^2..........	$H = 2,12$

Cette différence de réaction montre bien : 1° que le caractère basique du carbone tient essentiellement à la présence de l'hydrogène voisin; 2° que le bibromure de l'éthylène, comme les dérivés de l'éthylène en général, constitue deux composés carbonés distincts, dans une molécule unique.

J'aurai l'occasion de revenir plus tard d'une manière spéciale sur ces faits généraux.

L'analyse du bibromure CH^2Br^2, faite par mon assistant M. C. Aschmann, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},2957$ de CH^2Br^2 ont fourni $0^{gr},6370$ de bromure argentique.

II. $0^{gr},4600$ ont fourni $0^{gr},120$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},059$ d'eau.

D'où l'on déduit :

	Calculé.	Trouvé.
C.........	6,90	7,11
H.........	1,15	1,42
Br.........	91,95	91,50

Le point d'ébullition 98° que j'ai constaté pour le bibromure de méthylène est très approximativement celui auquel on arrive en tenant compte de la volatilité comparée d'autres dérivés haloïdes du méthane.

Voici d'abord ce qui concerne les dérivés méthyléniques CHX^3, simples et mixtes.

	Point d'ébullition.	Différence.
$CHCl^3$	60°-61°	90°.
$CHBr^3$	151	
		30 × 3.
$CHCl^3$	60-61	31°.
$CH\begin{cases}Cl^2\\Br\end{cases}$	91-92	
$CH\begin{cases}Cl^2\\Br\end{cases}$	91-92	environ 32°.
$CH\begin{cases}Cl\\Br^2\end{cases}$	123-125	
$CH\begin{cases}Cl\\Br^2\end{cases}$	123-125	environ 28°.
$CHBr^3$	151	

Il ressort de là que le remplacement de Cl par Br dans ces dérivés élève le point d'ébullition d'environ 30°; le bichlorure de méthylène bouillant à 41°, le bibromure doit bouillir vers 100°.

C'est ce qui résulte encore des relations de volatilité que l'on observe entre CH^3Cl (ébullition 23°,73 Regnault) et CH^3Br (ébullition 4°,5); différence 28°,23:

$$41° \text{ (point d'ébullition de } CH^2Cl^2) + 28°,23 \times 2 = 97°,46.$$

On constate d'un autre côté une différence de 38° entre les points d'ébullition de CH^3Br (ébullition, 4°,5) et CH^3I (ébullition, 42°,5).

Le biiodure CH^2I^2 bouillant à 181°, le bibromure

correspondant doit, une fois encore, bouillir vers 100°.

Les chiffres que j'indique pour le point d'ébullition et la densité à l'état liquide du bibromure de méthylène CH^2Br^2 rétablissent la régularité entre les dérivés bromés du méthane CH^4, quant à ces deux constantes physiques.

	Poids moléculaire.	Ébullition.	Densité.
CH^4	16 (gaz parfait)		
CH^3Br....	95	4°,5	1,732 à 0°
CH^2Br^2 ...	174	98°,5	2,493 »
$CHBr^3$. ..	253	151°,2	2,834 »
CBr^4	332	189°,5	solide.

De même que dans les dérivés chlorés et iodés, on voit la volatilité diminuer, la densité augmenter d'une manière progressive du premier terme CH^3X jusqu'au dernier CX^4. La raison en est l'accroissement progressif dans le poids moléculaire déterminé par la substitution graduelle des corps halogènes Cl, Br ou I à l'hydrogène de CH^4.

On voit en même temps que la différence entre deux termes voisins n'est pas constante : elle est d'autant moindre au contraire qu'on la constate entre deux termes représentant une substitution plus avancée. Il en doit être ainsi ; la variation déterminée dans le poids moléculaire par le remplacement de H par X (Cl, Br ou I), l'accroissement quant à la proportion centésimale de corps halogène diminuent en valeur à mesure que l'on s'élève davantage dans la série de substitution ; la substitution affecte d'autant plus fortement le composé qui la subit que le poids moléculaire de celui-ci est plus faible.

Le Tableau suivant résume ces particularités pour l'ensemble des dérivés du méthane ; je crois qu'il n'était pas inutile de le dresser. C'est à mon sens un exemple intéressant des relations qui existent quant à la volatilité et la densité, entre des composés correspondants et leur composition chimique.

A.	POINTS D'ÉBULLITION réels. B.	POINTS D'ÉBULLITION absolus (273° + pt. d'éb. réel). C.	DIFFÉRENCE. D.	DENSITÉ à l'état liquide à 0°. E.	DIFFÉRENCE. F.	POIDS moléculaire. G.	AUGMENTATION pour 100 déterminée dans le poids moléculaire par la substitution de x (Cl, Br T), à H. H.	DIFFÉRENCE. J.	QUANTITÉ pour 100 représentée dans le poids moléculaire par un atome de H. K.	QUANTITÉ pour 100 de corps halogène renfermée dans la molécule. L.	DIFFÉRENCE. M.
	°	°	°								
CH^4	″	″	″	″	″	16	″	″	6,25	″	
CH^3Cl	− 23,73	249,27		0,95231		50,5	315,63		1,98	70,29	70,29
CH^2Cl^2	+ 41,6	314,6	65,33	1,3604	0,4081	85	168,31	147,32	1,176	85,53	13,24
$CHCl^3$	61,2	334,2	19,6	1,52637	0,1659	119,5	140,58	27,73	0,836	89,12	5,59
CCl^4	76,5	349,5	15,3	1,63195	0,1056	154	128,87	11,71	″	92,20	3,08
CH^4	″	″	″	″	″	16	″	″	6,25	″	
CH^3Br	4,5	277,5		1,732		95	593,7		1,0526	84,21	84,21
CH^2Br^2	98,5	371,5	94	2,493	0,761	174	183,1	410,16	0,574	91,95	7,74
$CHBr^3$	151,2	424,2	52,7	2,834	0,341	253	145,4	37,7	0,395	94,86	2,91
CBr^4	189,5	462,5	38,3	″	″	332	131,22	14,18	″	96,38	1,42
CH^4	″	″	″	″	″	16	″	″	6,25	″	
CH^3I	44	317		2,1992		142	887,50		0,704	89,43	89,43
CH^2I^2	181	454	137	3,342 (1)	1,143	268	188,73	698,77	0,373	94,77	5,34
CHI^3	″	″	″	″	″	394	147,00	41,73	″	96,70	1,97

(1) A + 5°.

On remarquera encore que les différences constatées, tant sous le rapport de la densité que de la volatilité, entre deux termes voisins correspondants résultant d'une substitution égale, sont à leur maximum dans les composés *iodés;* plus faibles dans les composés *bromés,* elles sont à leur minimum dans les composés chlorés.

	Différence	
	de volatilité.	de densité.
CH^3Cl .... CH^2Cl^2	65°	0,4081
CH^3Br .... CH^2Br^2	94	0,761
CH^3I .... CH^2I^2	137	1,143
CH^2Cl^2 .... $CHCl^3$	19	0,1659
CH^2B^2 .... $CHBr^3$	52	0,341

Les chiffres qui sont indiqués dans les colonnes G, H et J permettent de se rendre compte de cette différence.

DE LA DENSITÉ DE CERTAINS MÉTAUX A L'ÉTAT LIQUIDE;

PAR W. CHANDLER ROBERTS ET T. WRIGHTSON (1).

Traduction de M. CHARLES BAYE.

A la réunion de la *Physical Society* du 12 février 1881 (2), nous avons donné communication des résultats de

(1) Lu le 28 janvier 1882.

(2) *Proc. Phys. Soc.*, t. IV, p. 195; et *Phil. Mag.*, 5e série, t. XI, p. 295; 1881.

quelques expériences, faites au moyen de l'oncosimètre, sur la densité du bismuth à l'état liquide, dans lesquelles nous avons démontré que les densités du bismuth liquéfié et du bismuth redevenu solide sont respectivement 10,055 et 9,82, la densité à l'état liquide étant donc de 2,4 pour 100 plus forte qu'à l'état froid et solide. Ces résultats concordent exactement avec ceux obtenus par l'un de nous, au moyen de la méthode « du cône » imaginée par M. Mallet [1].

Voici ce que nous avions trouvé pour le bismuth :

Nos des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET de soulèvement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
31	m 0,051	gr 725,635	9,720	gr 31,103	10,13	Balle de bismuth dans le bismuth liquide.
32	0,057	689,989	6,990 (fer)	289,258	9,92	Balle de fer dans le bismuth liquide.
33	»	1040,706	9,755	40,434	10,11	Balle de bismuth dans le bismuth liquide.
34	»	1037,907	9,757	18,662	9,94	Id.
35	»	1042,884	9,974	21,772	9,98	Id.
36	»	689,989	7,020 (fer)	317,251	10,25	Balle de fer dans le bismuth liquide.
				Moyenne.........	10,055	
				Densité du bismuth solide.........	9,82	

Depuis que ces résultats ont été publiés, nous avons étendu ces expériences aux métaux suivants : cuivre, plomb, étain, zinc et argent. Nous présentons à la Société quelques détails sur ces déterminations.

[1] *Proc. Roy. Soc.*, t. XXII, p. 336, et t. XXIII, p. 209.

CUIVRE.

On a fait avec l'oncosimètre (¹) six expériences sur le cuivre : quatre ont été faites avec des balles de cuivre fondu de $0^m,057$ de diamètre, une avec une balle de fonte de $0^m,057$ de diamètre tournée, et une avec une balle de cuivre de $0^m,076$ de diamètre. Les quatre premières ont été faites avec un ressort qui s'allongeait de $0^m,0063$ par 31^{gr}; les deux dernières avec un ressort plus sensible qui s'allongeait de $0^m,0126$ par l'action du même poids. On verra par le Tableau suivant que la densité du métal à l'état liquide est restée à peu près constante, quoique les conditions aient été variées, ainsi que cela vient d'être dit.

Nos des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET d'enfoncement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
	m	gr		gr		
37	0,057	819,782	8,230	0,000	8,230	Balle de cuivre dans le cuivre liquide.
38	»	839,937	8,463	6,221	8,400	Id.
39	»	816,454	8,288	15,551	8,130	Id.
40	»	806,283	8,281	6,221	8,217	Id.
41	»	690,051	7,020 (fer)	Effet de soulèv. 108,860	8,127	Balle de fer dans le cuivre liquide.
42	0,076	1997,963	8,610	Effet d'enf. 93,309	8,200	Balle de cuivre dans le cuivre liquide.
				Moyenne.........	8,217	
				Densité du cuivre solide.........	8,800	

La moyenne de ces résultats donne pour la densité du cuivre à l'état liquide 8,217. Ce métal entre en fusion à

(¹) Une description de cet instrument a été publiée dans le *Journal of the iron and steel Institute*, 2e Partie, p. 418; 1879.

une température de plus de 1000° C., et, quand il fond à l'air, il absorbe de l'oxygène. C'est ce qui fait que nous avons trouvé qu'il n'était pas possible d'obtenir des résultats dignes de confiance par la méthode Mallet, même quand le cône était rempli d'une atmosphère de gaz d'éclairage.

PLOMB.

Trois expériences ont été faites avec l'oncosimètre et ont donné les résultats suivants :

Nos des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET d'enfoncement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
	m	gr		gr		
43	0,076	2558,844	10,700	108,860	10,25	Balle de plomb dans le plomb liquide.
44	0,076	2575,328	10,800	101,085	10,38	Id.
45	0,076	2612,963	11,070	115,082	10,58	Balle de plomb dans le plomb liquide, mais refroidi.
				Moyenne.........	10,40	
				Densité du plomb solide.........	11,40	

Une moyenne de deux expériences faites sur le plomb, suivant le système Mallet, a donné pour la densité du métal à l'état liquide 10,65 : 10,63 pour une expérience, et 10,66 pour l'autre.

La *fig.* 1 donne les résultats des expériences sur le plomb. On a inscrit, au-dessous de chaque figure, les calculs faits et la densité obtenue. Le point *a* indique, dans chaque cas, la position initiale prise par la balle, au moment de l'immersion.

ÉTAIN.

Deux expériences ont été faites avec l'oncosimètre et ont donné les résultats suivants :

Nos des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET d'enfoncement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
	m	gr		gr		
46	0,076	1731,193	7,165	34,213	7,020	Balle d'étain dans l'étain liquide.
47	Expérience manquée.					
48	0,076	1731,193	7,185	37,324	7,030	Id.
				Moyenne.........	7,025	
				Densité de l'étain solide.........	7,500	

La *fig.* 2 donne les résultats de l'expérience n° 48, d'après le tracé de l'oncosimètre.

Une moyenne de trois expériences faites sur l'étain, suivant la méthode Mallet, a donné pour la densité du métal à l'état liquide 6,974, les résultats de chacune étant respectivement 6,903, 6,982 et 6,976.

ZINC.

Trois expériences ont été faites avec l'oncosimètre, et ont donné les résultats consignés au Tableau ci-après.

N^{os} des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET d'enfoncement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
	m	gr		gr		
49	0,076	1633,530	6,893	74,647	6,57	Balle de zinc dans le zinc liquide.
50	0,076	1635,396	6,901	102,640	6,47	Id.
51	0,076	1627,309	6,903	116,636	6,40	Id.
				Moyenne.........	6,48	
			Densité du zinc solide.........		6,8 à 7,2	Rankine.

Le creuset est resté constamment sur le fourneau pendant les trois expériences, et a été maintenu autant que possible, pendant tout le temps, à la même température.

On n'a fait qu'une seule détermination de la densité de ce métal liquide, par la méthode Mallet ; elle a donné 6,55.

ARGENT.

Nous avons suivi avec beaucoup d'intérêt les expériences sur la densité de l'argent fondu : pour plusieurs raisons, principalement parce qu'il fond à une haute température, qui a été déterminée avec grand soin par feu Henri Sainte-Claire Deville, qui, dans ses dernières expériences à ce sujet, a fixé cette température à 940° C. ([1]). Nous avons opéré sur 31^{kg} d'argent, qui contenaient, d'après l'essai qui en a été fait, 998 parties d'argent pur sur 1000.

Nous nous sommes contentés d'obtenir un seul résultat digne de confiance, car nous avons reconnu qu'il est aussi

([1]) *Comptes rendus*, t. XC, p. 773 ; 1881.

difficile d'apprécier la température de l'argent fondu que d'empêcher les balles d'argent d'entrer en fusion, soit trop rapidement, soit trop lentement. Dans l'expérience n° 52, qui nous a donné un résultat certain, le métal a dû se trouver juste à son point de fusion ; car, au bout de quatre minutes, la balle d'argent n'était pas entièrement fondue ; toutefois, l'expérience a été arrêtée au moment où l'argent commençait à se solidifier sur la tige de fer de la balle.

La *fig.* 3 est une réduction du tracé original. Nous avons ajouté le calcul de la densité du métal à l'état liquide, en admettant que la position d'équilibre, lors de l'immersion de la balle, soit le point *a*.

Ci-dessous les détails de l'expérience :

N^os des exp.	DIAMÈTRE de la balle.	POIDS de la balle y compris celui de la tige de suspension.	DENSITÉ de la balle froide y compris la tige.	EFFET d'enfoncement pour une première immersion exprimé en grammes.	RÉSULTATS : (densité du métal à l'état liquide.	OBSERVATIONS.
52	m 0,076	gr 2326,504	10,068	gr 127,52	9,51	Balle d'argent pur dans l'argent fondu pur.

L'un de nous a fait deux expériences, méthode Mallet, pour déterminer la densité de l'argent pur à l'état liquide.

Il a trouvé 9,447 et 9,476, soit, pour la moyenne, 9,460, ce qui confirme le résultat unique fourni par l'oncosimètre.

Si nous présentons maintenant sous forme de Tableau les résultats moyens des expériences précédentes, et ceux précédemment obtenus, nous pourrons comparer les densités résultant des deux méthodes de détermination.

(¹) ROBERTS, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXIII, p. 493.

Noms des métaux.	Densité des métaux liquides, par la méthode Mallet.	l'oncosimètre.
Bismuth	10,039	10,055
Cuivre	»	8,217
Plomb	10,65	10,370
Étain	6,974	7,025
Zinc	6,55	6,480
Argent	9,40	9,510

Les difficultés que présente le travail avec l'oncosimètre sont moindres que celles que l'on rencontre en employant la méthode Mallet; et les sources d'erreur sont moindres aussi. Pour obtenir un résultat exact, avec cette dernière, il faut que le métal du cône soit absolument exempt de poches d'air.

On verra par le Tableau ci-dessus que, pour les cinq métaux auxquels les deux systèmes d'essais ont été appliqués, les résultats concordent aussi exactement qu'on peut le désirer, si l'on prend en considération la difficulté que présentent des observations faites à une température aussi élevée. Nous n'hésitons pas à penser que l'on peut presque toujours se fier à l'oncosimètre, pour déterminer la densité des métaux à l'état liquide, à condition de conduire les expériences avec le soin nécessaire.

En conséquence, si nous considérons les résultats donnés par l'oncosimètre comme approximativement exacts, nous trouvons que, en passant de l'état froid solide à l'état liquide, le changement de volume de ces métaux se fait comme nous l'indiquons dans le Tableau ci-après:

MÉTAUX.	DENSITÉ		CHANGEMENT DE VOLUME que subit le métal en passant de l'état froid solide à l'état liquide. Proportion pour 100.	
	à l'état solide.	à l'état liquide.		
Bismuth	9,82	10,055	Dimin. de volume ..	2,30
Cuivre	8,80	8,217	Augm. de volume...	7,10
Plomb	11,40	10,370	» ...	9,93
Étain	7,50	7,025	» ...	6,76
Zinc	7,20	6,480	» ...	11,10
Argent	10,57	9,510	» ...	11,20
Fer (n° 4 de la fonderie de Cleveland) ([1])	6,95	6,880	» ...	1,02

([1]) Wrightson, *Journal of the iron and steel Institute*, n° 1, p. 20; 1880.

Les expériences que nous venons de décrire nous autorisent à penser que, bien que les conditions dans lesquelles elles ont été faites ne permettent pas de considérer les résultats obtenus comme présentant une certitude absolue, les erreurs sont peu importantes. On a objecté que la mauvaise qualité ou la porosité de la balle pouvait compromettre l'exactitude des résultats; mais, dans chaque cas, lorsqu'on prenait la densité de la balle sur laquelle on opérait, on a évité cette cause d'erreur, en plongeant la tige de fer dans l'eau jusqu'au point que devait atteindre plus tard le métal en fusion. On a dit encore que la dilatation qu'éprouve la balle, au moment où on la plonge dans le métal fondu, produit une pression sur le métal à l'intérieur de la balle, et que par conséquent la densité de la balle (qui sert à déterminer la densité du métal liquide) est elle-même entachée d'incertitude. Mais il faut se rappeler que la détermination de la densité du métal liquide se fait et s'inscrit automatiquement, au moment même de l'immer-

sion, avant que le volume de la balle puisse avoir subi une modification appréciable.

Depuis la lecture de notre dernier Mémoire, nous avons vu que MM. F. Nies et Winkelmann [1] ont fait des recherches sur le changement de volume de quelques métaux à l'état de fusion. Une courte description du moyen qu'ils ont employé dans leur expérience sur l'étain fera comprendre plus facilement leur méthode.

L'étain était fondu dans un récipient convenable, le point de fusion (226°,5 C.) étant maintenu avec soin. Des morceaux d'étain, jetés dans le métal en fusion, allaient au fond d'abord, puis remontaient avant de fondre : l'étain solide est donc plus dense que la masse liquide; mais, quand sa température s'est élevée jusqu'au point de fusion, ou plutôt s'en est approchée de très près, alors il est moins dense. Pour déterminer les rapports de densité, Nies et Winkelmann ont enfermé des morceaux de cuivre dans des morceaux d'étain; ils ont pu, au moyen de cuivre plus dense, augmenter à volonté la densité de chaque bloc. Il est vrai qu'ils ne pouvaient pas déterminer directement si l'assemblage avait la même densité que le liquide, puisque celui-ci n'est pas transparent; néanmoins, en variant la quantité de cuivre enfermé dans l'étain et en formant ainsi des blocs de densités différentes, ils étaient à même de dire que tel bloc avait une densité comprise entre les deux valeurs limitrophes.

Des blocs, composés avec des quantités de cuivre différentes et connues, étaient placés à la surface de l'étain liquide, pendant quelque temps, et ensuite enfoncés en dessous de la surface; puis on observait s'ils revenaient à la surface ou non. Les blocs étaient ensuite retirés avec soin, et on les pesait pour s'assurer qu'aucune partie n'en avait

(1) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu München*, 1881, Partie I, p. 63.

été fondue. On continuait ainsi jusqu'à ce qu'on eût trouvé deux blocs tels que, à une température immédiatement au-dessous du point de fusion, l'un s'élevât et l'autre descendît.

Conséquemment, si l'on peut déterminer par expérience les densités relatives de l'étain liquide et du cuivre, à la température de l'étain liquide, on obtiendra par le calcul les densités relatives de l'étain solide, à la température immédiatement au-dessous du point de fusion, et de l'étain à l'état liquide.

On a chauffé une balle de cuivre jusqu'à la température de l'étain liquide, puis on l'a pesée, premièrement dans l'air, ensuite dans l'étain liquide. Une fois que l'on a obtenu les densités relatives, on n'a plus à faire qu'un calcul très simple : inutile de l'indiquer ici.

Pour l'étain, Nies et Winkelmann ont trouvé que la densité du métal à l'état liquide dépasse de 0,7 pour 100 celle du métal solide chauffé à la température immédiatement au-dessous du point de fusion.

Ces résultats confirment, autant qu'il est possible, ceux que nous avons obtenus. Si l'on examine la *fig.* 2, on verra que la ligne de volume s'élève graduellement jusqu'à la ligne d'équilibre (ce qui indique qu'il y a dilatation) et que, immédiatement avant la fusion de la balle, cette ligne de volume monte au-dessus de la ligne d'équilibre (ce qui indique un soulèvement).

L'étain paraît donc présenter les mêmes caractères que le fer; c'est-à-dire qu'il est à son maximum de densité quand il est froid, et à son minimum, à la température immédiatement au-dessous du point de fusion, la densité du métal à l'état liquide se trouvant entre les deux.

Les résultats obtenus par MM. Nies et Winkelmann pour le bismuth servent à montrer le degré d'approximation de ces valeurs limitrophes.

Un morceau de bismuth, allié à un bloc de platine pe-

sant 21^{gr},76 s'enfonce; tandis qu'un autre morceau pesant 35^{gr},4 remonte à la surface; ce qui permet de dire que la densité du bismuth fondu est entre 10,28 et 10,12.

MM. Nies et Winkelmann, pour conclure, se demandent jusqu'à quel point il est exact que « les corps se contractent en passant à l'état solide »; ils font observer que cela n'est vrai d'aucun des huit métaux examinés par eux; leurs expériences permettent plutôt de dire que les métaux à l'état solide, *et à une température voisine du point de fusion*, sont moins denses que quand ils sont fondus.

Sans accepter les résultats de MM. Nies et Winkelmann comme définitifs, nous ne pouvons pas les considérer comme étant en opposition avec les nôtres, car ils ne concernent que le rapport des densités des métaux à l'état solide et à l'état liquide, à des températures aussi rapprochées que possible, tandis que nous avons entrepris nos expériences dans le but de déterminer la densité réelle d'un métal à la température la plus *basse* à laquelle il continue de rester parfaitement liquide.

Graphique n° 1. — 6 mai 1881.

Expériences sur des balles de plomb de 0,076, fondues dans le métal liquide :

Nota. — Durant l'expérience n° 43, le plomb était très chaud; durant les expériences, n°s 45 et 46, on l'a laissé refroidir graduellement. Échelle pour 31^{gr},103.

N° 43.

Densité de la balle	10,700
Poids de la balle	2548^{gr},844
Premier effet d'enfoncement	101^{gr},085

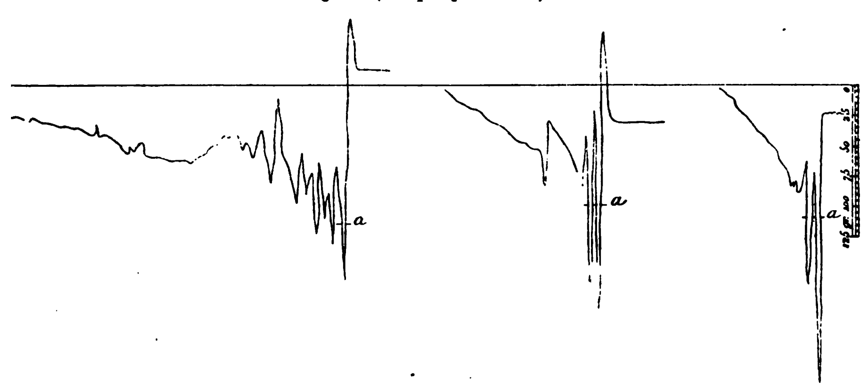
Densité du métal liquide :

$$\frac{10,7 \times 2,484197}{2,593057} = 10,25.$$

N° 44.

Densité de la balle...............	10,8
Poids de la balle................	2575gr,328
Premier effet d'enfoncement......	101gr,085

Fig. 1. (Graphique n° 1.)



Densité du métal liquide:

$$\frac{10,8 \times 2,503791}{2,666431} = 10,38.$$

N° 45.

Densité de la balle...............	11,05
Poids de la balle................	2612gr,963
Premier effet d'enfoncement......	115gr,082

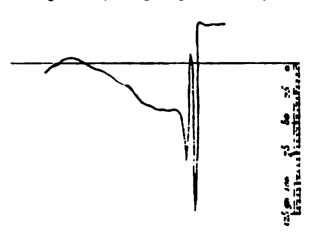
Densité du métal liquide:

$$\frac{11,07 \times 2,497882}{2,612963} = 10,50.$$

Graphique n° 2. — 18 *mai* 1881.

Expérience sur une balle d'étain, de 0,076, fondue dans le métal liquide.

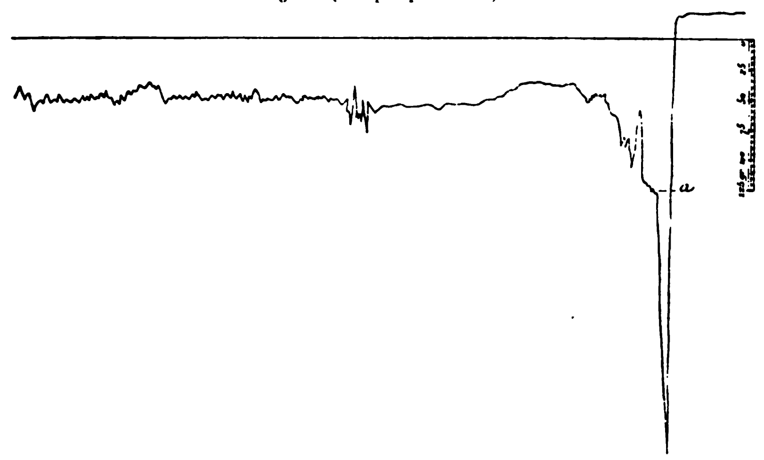
Fig. 2. (Graphique n° 2.)



N° 48.

Densité de la balle...............	7,185
Poids de la balle.................	1731^{gr},193
Premier effet d'enfoncement......	37^{gr},324

Fig. 3. (Graphique n° 3.)



Densité du métal liquide:

$$\frac{7.185 \times 1.693869}{1,731193} = 7,03.$$

Graphique, *n*° 3. — 18 *août* 1881.

Expérience sur une balle d'argent pur, de 0,076, immergée dans l'argent liquide.

N° 52.

Densité de la balle..............	10,068
Poids de la balle.................	$2776^{gr},504$
Premier effet d'enfoncement......	$127^{gr},52$

Densité du métal liquide :

$$\frac{10,068 \times 2,198982}{2,326504} = 9,51.$$

ÉTUDES SUR LES MOTEURS A GAZ TONNANT;

PAR M. AIMÉ WITZ.

Les moteurs à gaz tonnant ont conquis si rapidement leur place dans la petite industrie aux côtés de leur rivale, la machine à vapeur, que l'attention de tous ceux qui s'occupent de production de force motrice a été vivement excitée, et l'on peut dire aujourd'hui que la question est à l'ordre du jour de la Science.

Je n'ai pas la prétention d'établir une théorie rationnelle complète des moteurs à gaz, mais je serais heureux d'y contribuer pour une faible part, en appelant surtout l'attention des savants sur l'influence capitale des parois du cylindre sur les gaz qui parcourent le cycle.

Le sujet est neuf encore : en France, on ne s'en est point occupé spécialement, à ma connaissance, et les Traités généraux de Thermodynamique mentionnent à peine les nouveaux moteurs. A l'étranger, il a paru deux monographies (¹) auxquelles j'ai emprunté surtout des renseignements pratiques, de la plus grande valeur.

Pour exposer le résultat de ces études avec méthode, je définirai d'abord le cycle théorique des divers genres de moteurs à gaz et je calculerai leur coefficient économique. Cette première Partie sera toute théorique. Il conviendra ensuite de comparer les diagrammes fictifs des cycles ainsi étudiés avec ceux qu'on relève directement sur les moteurs en travail, à l'aide de l'indicateur Richard. Par l'examen des déformations survenues, nous pourrons découvrir les imperfections du cycle réel et évaluer, dans une certaine

---

(¹) *On the Theory of the gas engine*, by Dugald Clerk, London, 1882, et *Die Gasmaschine*, von R. Schöttler, Braunschweig, 1882.

mesure, leur influence sur le rendement effectif. Quelques points resteront obscurs; des expériences variées, spécialement instituées dans ce but, nous permettront d'analyser plusieurs phénomènes complexes et de déterminer la part qui revient aux diverses influences mises en jeu : c'est le seul moyen de trancher des opinions contradictoires. Enfin, éclairés par la théorie et guidés par l'expérience, nous pourrons formuler un jugement motivé sur la valeur de ces machines.

La conclusion de nos recherches est tout en faveur des moteurs à gaz tonnant, que d'éminents ingénieurs considèrent à juste titre comme les moteurs de l'avenir.

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

I.

CYCLES THÉORIQUES.

On peut ranger les moteurs à gaz construits avec succès jusqu'à ce jour (1) en quatre groupes distincts :

1° Les moteurs à explosion sans compression;
2° Les moteurs à explosion avec compression;
3° Les moteurs à combustion avec compression;
4° Les moteurs atmosphériques.

Le premier groupe comprend les moteurs Lenoir, Hugon, et Kinder et Kinsey; au second appartiennent les moteurs Millon, Otto, Clerk, Wittig et Hees, Lieckfeld, Funck, etc. Dans le troisième, nous réunissons les moteurs Siemens,

---

(1) L'histoire des moteurs à gaz sera supposée connue; je l'ai exposée longuement dans la *Revue des questions scientifiques*, t. XIII, janvier 1883, Bruxelles.

Brayton, Simon et fils, etc.; enfin, les machines atmosphériques sont connues sous les noms de Barsanti et Matteucci, d'Otto et Langen et de Gilles; le moteur de Bischop est mixte, car il utilise la force vive de l'explosion à l'ascension du piston et la pression atmosphérique à la descente, mais il peut être rangé néanmoins dans le dernier groupe.

Les moteurs que je viens de citer sont assurément les plus remarquables, et partant les plus connus; mais cette énumération est loin d'être complète, attendu que le nombre des modèles proposés dans ces derniers temps est très considérable : la liste officielle des brevets accordés en France dans le courant de l'année 1882 contient plus de 30 spécifications nouvelles. Toutefois les créations les plus récentes et les plus diverses trouvent place dans les groupes que nous avons formés, et nous pouvons borner à quatre le nombre des types réellement distincts.

Notre premier soin doit être de les définir rigoureusement.

Dans les machines à explosion sans compression, le piston aspire le mélange tonnant sous la pression constante de l'atmosphère : la communication avec l'extérieur étant interceptée, le gaz est enflammé et il détone. On admet qu'au moment de l'explosion le volume reste constant et que la pression seule augmente : c'est une hypothèse gratuite, que nous admettrons cependant dans l'étude comparative des différents types. Les gaz de la combustion se détendent ensuite suivant une adiabatique, en produisant du travail, et ils sont enfin refroidis sous pression constante avant d'être rejetés dans l'atmosphère durant la période de retour du piston.

La série des transformations physiques subies par le fluide est représentée par le diagramme ABCDA (*Pl. I*, *fig.* 1); la détente a été supposée complète, c'est-à-dire que l'adiabatique CD ramène le gaz de la pression P de l'ex-

plosion à la pression H de l'atmosphère. T est la température de l'explosion, t' celle des produits de la combustion à fin de course et t la température ambiante et initiale du mélange tonnant : il est évident que t' est plus grand que t.

Dans le second type, une compression préalable à l'explosion augmente le travail disponible par cylindrée. Le mélange est aspiré par une pompe auxiliaire, sous la pression constante de l'atmosphère; puis il est comprimé suivant une adiabatique dans un réservoir intermédiaire ou, directement, dans le cylindre de travail même. L'inflammation ayant eu lieu, le gaz s'échauffe instantanément sous volume constant et la pression atteint son maximum P : le piston est refoulé comme précédemment et, après détente complète, les gaz sont refroidis et expulsés sous pression constante.

Le chemin parcouru est le suivant : ACDE — EDFBA (*Pl. I, fig.* 2). Pour se rendre compte de la portion DED, il faut concevoir que le piston du cylindre moteur commence son mouvement de progression au moment où le piston de la pompe de compression est arrivé en D; ED et DE sont donc deux chemins parcourus simultanément par les deux pistons, que nous supposerons de même diamètre. En réalité nous superposons de la sorte deux diagrammes; ACDE est le diagramme de compression, EDFBA le diagramme moteur.

Les habiles ingénieurs qui ont créé le moteur Otto ont eu l'idée d'effectuer la compression dans le cylindre moteur lui-même : un espace nuisible considérable, égal aux $\frac{4}{10}$ du volume total d'une cylindrée, tient lieu dès lors du réservoir intermédiaire. Cette simplification d'organes ne modifie point le cycle : le diagramme reste le même mais les portions de droites ED et A∂ disparaissent.

Le cycle des moteurs à combustion ne diffère du précédent que par la manière dont s'opère l'échauffement du gaz : au lieu de procéder à volume constant, Siemens,

Brayton et Simon conservent la pression constante. Le mélange combustible passe sur un brûleur, au contact duquel il s'enflamme progressivement : à une explosion se trouve donc substituée une combustion graduelle et continue. Le cycle se complète comme ci-dessus : son diagramme (*Pl. I, fig.* 3) est ACDE — EFBA : DF est parallèle à l'axe des volumes. Mêmes remarques que précédemment pour la portion ED décrite simultanément par les deux pistons.

Les machines atmosphériques sont appelées ainsi, parce que le travail moteur est effectué par l'atmosphère. Le cycle de ces machines peut être rapproché de celui du premier groupe : le mélange tonnant, étant introduit dans le cylindre sous la pression de l'atmosphère, fait explosion en développant une pression considérable; le piston, qui est libre, est vivement refoulé et, en vertu de sa vitesse acquise, il détend les produits de la combustion jusqu'à une pression moindre que la pression initiale. Leur force élastique diminue encore par refroidissement, à volume constant, au contact du réfrigérant. Puis, la pression atmosphérique agissant sur la face supérieure du piston, le ramène en arrière, en développant un travail utilisable et en comprimant les gaz jusqu'à la pression extérieure, sous laquelle ils sont expulsés. Libre dans la première période du cycle, le piston est rendu solidaire de l'arbre de couche moteur dans sa marche rétrograde, par l'intermédiaire d'un mécanisme particulier. Cette série d'opérations est représentée (*Pl. I, fig.* 4) par le diagramme ABCDEBA.

Les cycles que nous venons de décrire reproduisent bien la suite des opérations qui s'effectuent périodiquement dans le cylindre des moteurs à gaz tonnant : toutefois reconnaissons que, pour donner une base à notre étude théorique, il a fallu recourir à quelques fictions. Ainsi, nous avons supposé d'abord que les gaz se détendaient dans une enceinte dénuée de toute conductibilité, suivant une adiabatique; puis, dans la seconde phase, nous avons admis

au contraire que les gaz cédaient leur calorique au réfrigérant, sous pression constante, ce qui suppose une enveloppe éminemment conductrice. Or ces deux hypothèses sont non seulement contradictoires, mais elles sont toutes deux irréalisables ([1]). De plus, nous avons représenté par des parallèles aux axes des pressions les lignes qui correspondent à l'explosion : cette explosion serait donc instantanée, ce qui n'est pas rigoureusement vrai ([2]). Tout en nous efforçant de serrer de très près la réalité des faits, nous n'avons donc tracé qu'un cycle approximatif : nous aurons par conséquent à discuter dans la suite les résultats purement théoriques auxquels nous serons conduits par l'application des formules de la Thermodynamique. Le cycle réel des moteurs présentera évidemment, par rapport à ce cycle hypothétique, des imperfections dont nous devrons évaluer l'importance : nos coefficients économiques théoriques n'auront donc qu'une valeur relative, et les chiffres auxquels le calcul pourra nous conduire ne devront être admis que comme des éléments de comparaison des divers types de moteurs à gaz entre eux. Mais ce résultat sera indiscutable et il présentera la plus grande utilité, car il rendra possible désormais une discussion raisonnée des inventions nouvelles.

On pourrait se demander si la série des transformations subies par le mélange tonnant constitue bien réellement un cycle fermé, alors que ce mélange éprouve dans le cours

---

([1]) J'ai démontré, en effet, qu'il est absolument impossible d'observer un changement d'état sans perte de chaleur, car l'action refroidissante des parois reste considérable, alors même que le phénomène ne durerait que $\frac{1}{100}$ de seconde. D'autre part, la paroi pourrait à peine fournir assez de calorique pour maintenir à température constante un gaz qui se détendrait avec une lenteur extrême (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 433-529; 1878.)

([2]) Il ressort des remarquables expériences faites à l'usine Krupp par le général Mayewski, sur une pièce de 4, que le maximum de pression ne se produit qu'après plusieurs millièmes de seconde : l'explosion de la poudre n'est donc elle-même pas instantanée.

de l'opération une modification profonde dans sa constitution chimique. En effet, dira-t-on, après avoir admis dans le cylindre de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, des carbures divers et de l'air, vous restituez à l'atmosphère de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau presque entièrement condensée; comment pouvez-vous dire que l'état final est identique à l'état initial, et que par suite il y a là un cycle et un cycle fermé?

Cette objection ruinerait ces études par la base, si elle était fondée : mais il nous sera facile de la réfuter. Pour cela, il suffira de nous rendre compte exactement du rôle dévolu au gaz tonnant dans les moteurs. On utilise sa chaleur de combustion pour élever, dans le cylindre même, la température d'un mélange complexe de gaz, dont la composition importe peu à la transformation du calorique en travail. Le moteur à gaz tonnant est simplement une machine à air chaud dont le foyer est intérieur. Par le fait de la combustion, des combinaisons surviennent qui actualisent l'énergie potentielle du mélange de gaz combustible et comburant; mais la masse du fluide mis en œuvre reste identique, sa chaleur spécifique totale ne subit qu'une variation insensible et la condensation n'atteint pas $\frac{3}{100}$ du volume. En somme, on peut donc admettre qu'il ne se produit dans l'explosion ou la combustion qu'une variation de température, de volume et de pression : le moteur à gaz appartient par conséquent à la famille des moteurs à air chaud, auxquels on a appliqué si heureusement les théories de la Thermodynamique.

II.

COEFFICIENTS ÉCONOMIQUES THÉORIQUES.

Les cycles que nous venons de décrire sont formés d'adiabatiques et de lignes parallèles aux axes des volumes et des pressions : il est facile, par suite, de calculer le coefficient économique théorique de chaque groupe.

Les formes de ces cycles deviennent d'une simplicité remarquable, lorsqu'on néglige les portions d'égale course qui se correspondent dans la période préliminaire d'aspiration, sous pression constante, et de compression, sous même pression constante, dans la période finale d'expulsion : ces lignes, parallèles à l'axe des volumes et superposées, sont en quelque sorte étrangères au cycle, attendu que la période de compression restitue intégralement le calorique absorbé dans l'aspiration : les deux travaux sont, en effet, équivalents.

Nous n'avons donc qu'à évaluer la chaleur Q empruntée au foyer, c'est-à-dire fournie par le gaz dans sa combustion, et à en retrancher la chaleur Q', restituée au réfrigérant, ou jetée dans l'atmosphère, pour calculer ρ, le coefficient économique théorique; nous avons, en effet,

$$\rho = \frac{Q - Q'}{Q}.$$

Les notations que nous emploierons seront identiques pour les quatre types. Nous appellerons

t la température initiale du mélange gazeux (¹);
T la température maximum d'explosion ou de combustion;
θ la température des gaz à la fin de la compression adiabatique préalable;
t' la température à la fin de la détente adiabatique.

Enfin, dans les machines atmosphériques, t'' est la température à laquelle on abaisse les gaz avant que l'atmosphère commence la compression adiabatique, qui a pour effet de ramener le gaz à son état physique initial.

Les pressions seront désignées par des lettres, dont l'analogie sera facile à saisir; ainsi, nous écrirons

H la pression atmosphérique initiale;

(¹) Il s'agit évidemment ici de températures absolues.

P la pression explosive maximum;
π la pression de compression;
h' et h'' les pressions correspondant aux températures t' et t'', dans le dernier groupe.

Voici dès lors les calculs relatifs aux divers types, en supposant que nous opérons sur l'unité de poids du gaz tonnant.

MACHINES A EXPLOSION SANS COMPRESSION.

$$Q = c(T - t),$$
$$Q' = C(t' - t).$$

Les lettres c et C désigneront les chaleurs spécifiques des produits de la combustion à volume constant et à pression constante; leur rapport est égal à γ.

$$\rho = \frac{c(T - t) - C(t' - t)}{c(T - t)} = 1 - \gamma \frac{t' - t}{T - t}.$$

On a de plus

$$\frac{P}{H} = \frac{T}{t} \quad \text{et} \quad \frac{T}{t'} = \left(\frac{P}{H}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

d'où

$$\frac{t'}{t} = \left(\frac{P}{H}\right)^{1 - \frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P}{H}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{T}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

et

$$\frac{t' - t}{t} = \left(\frac{T - t}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma}}.$$

MACHINES A EXPLOSION AVEC COMPRESSION.

$$Q = c(T - \theta),$$
$$Q' = C(t' - t),$$
$$\rho = \frac{c(T - \theta) - C(t' - t)}{c(T - \theta)} = 1 - \gamma \frac{t' - t}{T - \theta}.$$

Nous aurons encore, comme ci-dessus,

$$\frac{\theta}{t} = \left(\frac{\pi}{H}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{T}{\theta} = \frac{P}{\pi};$$

de plus

$$\frac{t'}{T} = \left(\frac{H}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Nous en déduisons

$$\frac{t'}{t}\frac{\theta}{T} = \left(\frac{\pi}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}};$$

d'où

$$\frac{t'}{t} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^{-\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{T}{\theta}\right)^{\frac{1}{\gamma}},$$

$$\frac{t'-t}{t} = \left(\frac{T-\theta}{\theta}\right)^{\frac{1}{\gamma}}.$$

Le degré de compression est caractérisé par la valeur du rapport $\frac{\pi}{H} = \eta$.

MACHINES A COMBUSTION AVEC COMPRESSION.

$$Q = C(T-\theta),$$
$$Q' = C(t'-t),$$
$$\rho = \frac{C(T-\theta) - C(t'-t)}{C(T-\theta)} = 1 - \frac{t'-t}{T-\theta}.$$

Les températures et les pressions sont reliées par les formules suivantes :

$$\frac{\theta}{t} = \left(\frac{\pi}{H}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{t'}{T} = \left(\frac{H}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

d'où

$$\frac{\theta}{t} = \frac{T}{t'}$$

et

$$\frac{t'-t}{t}=\frac{T-\theta}{\theta}.$$

La valeur ρ du coefficient économique peut donc s'écrire

$$\rho = 1-\frac{(T-\theta)t}{\theta(T-\theta)}=1-\frac{t}{\theta}.$$

MACHINES ATMOSPHÉRIQUES.

$$Q = c(T-t),$$
$$Q' = c(t'-t''),$$
$$\rho = 1-\frac{t'-t''}{T-t}.$$

De plus,

$$\frac{T}{t}=\frac{P}{H}.$$

La détente étant égale à la compression, nous avons encore

$$\frac{T}{t'}=n^{\gamma-1}=\frac{t}{t''},$$

d'où

$$\frac{T}{t}=\frac{t'}{t''}$$

et

$$\rho = 1-\frac{t''}{t}.$$

Les coefficients économiques des quatre groupes ont donc les valeurs suivantes :

I. $\rho = 1-\gamma\frac{t'-t}{T-t},$

II. $\rho = 1-\gamma\frac{t'-t}{T-\theta},$

III. $\rho = 1-\frac{t'-t}{T-\theta}=1-\frac{t}{\theta},$

IV $\rho = 1-\frac{t'-t''}{T-t}=1-\frac{t''}{t}.$

Ces formules se prêtent fort bien à la comparaison des divers types de moteurs à gaz tonnant : en discutant les valeurs des coefficients économiques, nous retrouverons les faits les plus saillants que la pratique a depuis longtemps consacrés.

Rapprochons d'abord le second type du premier : il est facile de démontrer que $T - \theta$ est sensiblement égal à $T - t$, tandis que $t' - t$ est moindre dans les moteurs avec compression que dans les moteurs primitifs sans compression. En effet, nous avons, pour les deux genres de machines,

$$\frac{Q}{c} = T - t = T - \theta,$$

car c est indépendant de la pression dans les limites du travail courant, alors que la compression ne dépasse pas 3^{atm}. D'autre part, rapprochons les valeurs de $t' - t$ fournies par le calcul dans les deux cas :

$$\frac{t' - t}{t} = \left(\frac{T - \theta}{\theta}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{T - t}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma}}.$$

Il ressort à l'évidence de cette comparaison que $t' - t$ est plus petit dans le premier cas que dans le second, puisque $\theta > t$, alors que $T - \theta$ est sensiblement égal à $T - t$. Le coefficient économique des moteurs à compression est donc supérieur : la pratique industrielle a fait conclure les ingénieurs dans le même sens.

Le cycle du troisième type est celui d'Ericsson : son coefficient économique présente cette particularité d'être indépendant de T : mais le rendement générique diminue à mesure que le travail effectué par la machine augmente. En effet, le coefficient économique maximum serait, d'après le théorème de Carnot, $1 - \frac{t}{T}$; pour augmenter le rendement, il faudrait donc faire tendre θ vers T, c'est-à-dire annuler le travail. On a démontré depuis longtemps que

le travail est maximum lorsque l'on réalise la condition

$$\theta = \sqrt{t\mathrm{T}};$$

alors

$$\theta = t' = \frac{t\mathrm{T}}{\theta}.$$

Je crois inutile d'insister sur ce point, qui ne présente du reste aucun intérêt particulier dans l'étude des moteurs à gaz.

La valeur relative du second et du troisième type intéresse le plus vivement théoriciens et praticiens : il est malheureusement assez difficile de se prononcer, d'après les formules générales. Le coefficient γ, plus grand que l'unité, a disparu dans la valeur de ρ afférente au troisième type, et, par le fait même, ρ paraît plus grand ; mais la valeur de la fraction soustractive

$$\frac{t' - t}{\mathrm{T} - \theta}$$

a augmenté, car $t' - t$ est devenu plus grand en même temps que $\mathrm{T} - \theta$ diminuait.

Ces deux assertions sont faciles à vérifier ; et d'abord $\frac{t'}{t} = \frac{\mathrm{T}}{\theta}$ et non plus $\left(\frac{\mathrm{T}}{\theta}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$; en second lieu, nous avons

$$\mathrm{T} - \theta = \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{C}}$$

et non plus $\frac{\mathrm{Q}}{c}$. Ces diverses influences agissent en sens inverse ; il est donc fort difficile de déterminer exactement leur effet sur le rendement, si l'on ne recourt à une application numérique. Nous la ferons, après avoir calculé les constantes du gaz, et nous constaterons un certain avantage en faveur du second type, à compression égale.

Les moteurs atmosphériques reproduisent le cycle de Stirling : leur coefficient économique deviendrait égal à

l'unité, si la détente pouvait être prolongée jusqu'à l'infini, parce qu'alors $t' - t''$ égalerait zéro : mais le travail deviendrait nul, parce que les deux adiabatiques coïncideraient sur toute leur étendue; ce cas limite ne présente, il est vrai, aucun intérêt pratique.

Comme pour les cycles de Stirling et d'Ericsson, le travail maximum serait obtenu si l'on faisait t' égal à t; alors nous aurions $t'' = \frac{t^2}{T}$ et le rendement prendrait sa valeur maximum, égale à

$$\rho = 1 - \sqrt{\frac{t''}{T}} = 1 - \frac{t}{T}.$$

Dans ces conditions de fonctionnement, nous rencontrons une difficulté : la température t' étant égale à t, comment est-il possible de réaliser une température $t'' < t'$? Dans l'industrie, un réfrigérant ne peut être maintenu à une température inférieure à celle de l'air ambiant : la portion de cycle DE est donc irréalisable. On éviterait cette difficulté en employant des régénérateurs qui permettraient de faire la température initiale t supérieure à la température de l'air extérieur : toutefois cette solution, qui est praticable, n'a pas prévalu. Les constructeurs ont généralement préféré réduire le travail, au risque de tomber dans des dimensions encombrantes; mais ils avaient ainsi la certitude d'un rendement supérieur. Le grand succès de la machine Otto et Langen pourrait s'expliquer aisément de la sorte.

Constatons toutefois dès maintenant que le cycle réel présente, dans ce dernier genre de machines atmosphériques, une déformation importante : à la suite de la détente adiabatique CD, les produits de la combustion, ayant atteint une température t'' égale ou inférieure à la température initiale et ambiante t, sont comprimés aussitôt et ramenés à leur état initial, suivant le chemin DB, que j'ai marqué en pointillé sur la *fig.* 4. La portion DE a donc disparu, et l'on pourrait se demander où et comment s'exerce l'action du

réfrigérant. La paroi y supplée dans ce cas : DB se rapproche alors d'une isotherme, la chaleur de compression dégagée dans l'opération indiquée étant perdue par la paroi même du cylindre. C'est donc un cycle nouveau, limité par une adiabatique, une isothermique et une parallèle aux axes.

Voici comment on peut calculer le coefficient économique de ce cycle :

$$Q = c(T - t),$$

$$Q' = ARt \log' \frac{V}{v},$$

$$\rho = 1 - \frac{ARt \log' \frac{V}{v}}{c(T - t)}.$$

Nous avons de plus

$$\frac{T}{t} = \left(\frac{V}{v}\right)^{\gamma - 1},$$

d'où

$$\frac{V}{v} = \left(\frac{T}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}.$$

La valeur du coefficient économique est donc égale à

$$\rho = 1 - \frac{ARt \log' \left(\frac{T}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}}{c(T - t)}.$$

III.

CONSTANTES DES MACHINES A GAZ TONNANT.

Pour tirer parti des calculs qui précèdent, il est nécessaire de déterminer les températures et les pressions développées dans la combustion des mélanges tonnants, ainsi que les valeurs des chaleurs spécifiques des produits de la combustion : nous en déduirons la valeur de γ.

Ne nous occupons que des mélanges dans lesquels le gaz d'éclairage joue le rôle de combustible et l'air celui de comburant.

La constitution des gaz d'éclairage est aussi variable que complexe : pour s'en convaincre, il suffit de lire le Mémoire de M. de Commines de Marsilly sur les gaz que produisent les diverses qualités de houille sous l'action de la chaleur (¹) : l'hydrogène varie de 3 à 55,7 pour 100 et le gaz des marais de 29 à 89; on y trouve de plus de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'éthylène, de l'acétylène, de la benzine, de la naphtaline, d'autres carbures et enfin du sulfure de carbone et des traces d'hydrogène sulfuré.

Il est partant fort difficile d'établir une constitution moyenne du gaz des usines : cependant, en rapprochant les résultats de quelques analyses, on peut évaluer avec une approximation suffisante la teneur de ce gaz dans ce qu'elle présente d'essentiel.

Voici, dégagés de tous commentaires inutiles, les calculs nécessaires pour établir la puissance calorifique d'un gaz type, ainsi que les constantes diverses dont la connaissance nous est nécessaire :

Composition (²).

Éléments.	Poids spécifiques.	Teneur en poids.	Teneur en volume.
		gr	lit
H	0,0896	100	1116,0
CO	1,254	150	119,6
Az..............	1,256	100	79,6
C^2H^4..............	0,716	490	684,3
C^4H^4..............	1,254	130	103,6
Carbures divers ...	2,5	30	12,0
	Total.....	1000	2115,1

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIX, p. 297.

(²) Je ferai observer que je donne la composition d'un gaz moyen et

Le poids du mètre cube de ce gaz serait en conséquence de 473^{gr}, ce qui correspond à une densité égale à 0,36 [1].

Le Tableau suivant donne les quantités d'oxygène exigées par chacun des éléments pour brûler complètement, les chaleurs dégagées et les gaz produits par la combustion.

Combustion.

ÉLÉMENTS.		H.	CO.	C^2H^4.	C^4H^4.	CARBURES DIVERS.
Volume du combustible		$1116^{lit},0$	$119^{lit},6$	$684^{lit},3$	$103^{lit},6$	12^{lit}
Volume du comburant		558^{lit} (ox.)	$59^{lit},8$	$1368^{lit},6$	$310^{lit},8$	72^{lit}
Chaleur dégagée par gramme de combustible		$29^{cal},500$	$2^{cal},435$	$13^{cal},34$	$12^{cal},19$	8^{cal}
Chaleur totale dégagée		2950^{cal}	$365^{cal},25$	$6536^{cal},6$	$1584^{cal},7$	240^{cal}
Produits de la combustion en volumes.	HO.	$1116^{lit},0$	″	$1368^{lit},6$	$207^{lit},2$	48^{lit}
	CO^2.	″	$119^{lit},6$	$684^{lit},3$	$207^{lit},2$	48^{lit}

L'oxygène total exigé par la combustion d'un kilogramme de gaz d'éclairage a donc un volume de $2369^{lit},2$ et le cube d'air nécessaire pour assurer une combustion complète jauge 11390^{lit}. Il faut par conséquent un volume d'air égal à 5,4 fois celui du gaz employé.

Le nombre total de calories dégagées dans cette com-

non point celle d'un gaz riche : certaines usines fabriquent un gaz dont le pouvoir calorifique est beaucoup plus considérable que celui dont je calcule ici les constantes.

(1) La densité moyenne du gaz de Paris est 0,4, d'après M. Hudelo.

bustion est de 11676,5 (¹), soit de 5520 par mètre cube.

Il se produit 2739^{lit} de vapeur d'eau et 1059^{lit} d'acide carbonique; il faut y joindre 79^{lit},6 d'azote contenus dans le gaz et 9000^{lit} de ce même gaz azote, constituant les $\frac{4}{5}$ de l'air comburant; le volume total des gaz produits de la combustion est donc de 12935^{lit},5, alors que le mélange tonnant avait un volume de 13505^{lit}. La vapeur d'eau n'étant point condensée, la combustion produit une contraction de 4,2 pour 100 (²).

Les 11676 calories produites par la combustion ont pour effet d'élever la température des gaz produits dans la réaction; la composition de ces gaz en volume et en poids est la suivante :

(¹) Voici quelle serait, d'après M. Dugald Clerk, la richesse du gaz de trois grandes villes anglaises :

	Livres-pied par pied cube.		Calories par mètre cube.
Manchester	504888	soit	5372
Glasgow	505000	»	5795
Londres	489268	»	5640

La livre-pied anglaise (foot-pound) vaut 0^{kgm},13825; le pied-cube mesure 28^{lit},314.

M. Dugald Clerk prend le chiffre de Glasgow comme valeur moyenne, attendu que le gaz d'un grand nombre de villes est plus dense et par suite plus riche au mètre cube. Le nombre de 5520^{cal}, auquel le calcul nous a conduit, me paraît convenir plus exactement au gaz des usines françaises. M. Schöttler admet que la moyenne est plus élevée, et il estime que le kilogramme donne 10000^{cal} et le mètre cube 6000, la densité étant 0,60; cette densité me paraît trop grande. M. Rühlmann a accepté le chiffre de 4884^{cal} dans le *Handbuch der mechanischen Wärme Theorie;* d'autre part, M. Resal a admis le chiffre étonnant de 9054^{cal}. Je cite ces valeurs extrêmes en témoignage des divergences qui existent entre ceux qui ont traité la question du gaz.

(²) M. Dugald Clerk estime la condensation à $\frac{39}{225} = 17,4$ quand le comburant est l'oxygène, soit 5 pour 100 avec l'air.

	Poids spécifiques.	Volumes.	Poids.
		lit	gr
HO.............	0,804	2739	2200
CO^2............	1,977	1059	2090
Az.............	1,256	9080	11404
	Total.............		15694

Avant de calculer la température de ces gaz, il y a lieu de déduire de la chaleur totale dégagée le nombre de calories que garde à l'état latent la vapeur d'eau avant de se condenser : or Verdet (1) estime cette quantité à 5321^{cal} par équivalent; soit donc, dans le cas présent, à 1277^{cal} pour 2200^{gr}.

Il reste donc 10399^{cal} disponibles.

Les chaleurs spécifiques des gaz aux pressions élevées ont été données récemment par MM. Mallard et Le Châtelier (2): ces savants ont constaté que les chaleurs spécifiques des gaz permanents sont encore égales entre elles à 2000° C.; les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique sont au contraire différentes. La première passe par un maximum à 2160° et se trouve être égale à 13,7, si on la rapporte au volume moléculaire $22^{lit},22$;

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, p. 241.

(2) Les formules exactes sont les suivantes :

Acide carbonique (C^2O^4) :

$$c = 6,3 + 0,00564\,t - 0,00000108\,t^2;$$

Vapeur d'eau (H^2O^2) :

$$c = 5,91 + 0,00376\,t - 0,000000155\,t^2;$$

Hydrogène, oxygène, azote (H^2, O^4, Az^2) :

$$c = 5 + 0,00062\,t.$$

Cette dernière valeur, déduite indirectement de la détermination de deux autres chaleurs spécifiques, présente moins de garanties d'exactitude : M. Vieille a trouvé 4,8 à la température ordinaire et 6,30 à 3100°.

Voir *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1014 (1881), et t. XCVI, p. 1218 et 1360 (1883).

la seconde, rapportée de même à l'équivalent, a une valeur moyenne égale à 12,8 vers 2000°.

Les chaleurs spécifiques en poids seraient donc vers 2000°:

	C.	c.
HO	0,764	0,688
CO^2	0,345	0,311
Az	0,302	0,224

J'admets qu'à ces températures élevées le rapport des chaleurs à volume constant et à pression constante est égal à 1,11, pour l'acide carbonique ([1]) et la vapeur d'eau, et à 1,33 pour l'azote : la valeur moyenne de γ est donc égale à

$$\frac{2200.1,11 + 2090.1,11 + 11404.1,33}{15694} = 1,30.$$

A zéro, nous trouverions $\gamma = 1,38$.

Il est dès lors facile d'évaluer la température théorique des produits de la combustion ; car nous avons

$$Q = \Sigma pc T.$$

Il vient, à volume constant,

$$10399 = (2,200.0,688 + 2,090.0,311 + 11,404.0,221)t = 4,729 T$$
$$T = 2200° C. = 2473° \text{ absolus.}$$

à pression constante,

$$T = 1692° C. = 1965° \text{ absolus.}$$

La pression développée dans les deux cas se calcule par la formule $\frac{P}{H} = \frac{T}{t}$; en tenant compte de la combustion, nous trouvons :

([1]) M. Berthelot a admis le même rapport; voir *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 407; 1877.

A volume constant,

$$P = \frac{2473}{273} \frac{13505}{12935} = 9^{atm},4;$$

à pression constante,

$$P = \frac{1965}{273} \frac{13505}{12935} = 7^{atm},5.$$

Tels sont les résultats d'une combustion instantanee d'un mélange de 1^{vol} de gaz d'éclairage avec $5^{vol},4$ d'air, quantité strictement nécessaire pour que la combustion complète soit possible.

Il nous reste à calculer les effets d'une dilution plus grande du combustible dans le comburant : je me contenterai de donner ici les résultats nets de ce calcul (¹).

Mélange de 1 volume de gaz avec $9^{vol},4$ d'air.

Condensation .... 2,6 pour 100.

A volume constant :

$$T = 1600^\circ C. = 1873^\circ \text{ absolus},$$
$$P = 7^{atm},3,$$
$$c = 0,308.$$

A pression constante :

$$T = 1212^\circ C. = 1485^\circ \text{ absolus},$$
$$P = 5^{atm},7.$$

Densité à zéro des produits de la combustion.... 0,98

Ce mélange convient aux gaz moyens, tels que celui auquel nous avons appliqué le calcul ; nous ferons de ses constantes la base de l'étude qui va suivre.

(¹) Il est nécessaire de procéder dans ce calcul par approximations successives, parce que les chaleurs spécifiques des gaz sont fonction des températures. J'ai adopté les formules de MM. Mallard et Le Châtelier; elles conduisent à des valeurs de T relativement faibles.

IV

APPLICATION A LA COMPARAISON DES CYCLES.

Les moteurs à gaz, alimentés au gaz d'éclairage, se prêtent facilement à l'application de nos formules.

Supposons la température initiale t égale à 15°C. ou 288° absolus : le mélange tonnant étant formé de 1^{vol} d'air avec $9^{vol},4$ d'air, la température d'explosion T atteindra 1888° absolus (il ne sera plus question d'autres températures) et P deviendra égal à $7^{atm},3$.

De plus,

$$t' = t\left(\frac{T}{t}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 1224^\circ \quad (1).$$

Enfin

$$\rho = 0,24.$$

Pour la seconde classe de moteurs, à explosion avec compression préalable, nous n'avons qu'à fixer la valeur π de la pression initiale pour que toutes les autres données en découlent immédiatement.

Posons

$$\pi = 3^{atm}.$$

Il vient

$$\theta = t\left(\frac{\pi}{H}\right)^{0,23} = 371^\circ,$$

$$P = \pi\frac{T}{\theta} = 15^{atm},3,$$

$$t' = t\left(\frac{T}{\theta}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = t\left(\frac{T}{\theta}\right)^{0,77} = 1008^\circ.$$

Le coefficient économique ρ est enfin égal à 0,38.

---

(1) J'adopte pour γ la valeur moyenne 1,30 trouvée ci-dessus; nous aurons donc

$$\frac{1}{\gamma} = 0,77, \quad \frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0,23 \quad \text{et} \quad \frac{1}{\gamma - 1} = 3,33.$$

Conservons la même pression initiale pour les moteurs à combustion avec compression et effectuons les calculs indiqués par nos formules. La valeur de θ sera la même que ci-dessus; mais T n'est plus égal qu'à 1485°. Il reste à calculer t'.

Or, $t' = t\frac{T}{\theta} = 1152°$; de plus, $\rho = 0,23$.

Ce rendement est égal à celui des moteurs de la première catégorie, et il y a lieu de s'en étonner, alors que nous avons constaté précédemment les bénéfices de la compression : cette infériorité n'est qu'apparente, il est vrai, ainsi que nous le verrons dans la suite. Nous devons d'ailleurs faire observer dès maintenant au lecteur qu'il suffirait d'augmenter la pression initiale pour faire reconquérir aux moteurs de la troisième famille leurs avantages : au contraire, les moteurs du premier groupe ne sont susceptibles d'aucune amélioration théorique.

Faisons, par exemple, π égal à 5^{atm} : nous voyons aussitôt le rendement s'élever. Voici les données qui ressortent de cette nouvelle hypothèse :

$$\theta = 417°,$$
$$t' = 1025°,$$
$$\rho = 0,31.$$

Mais nous mettrons mieux encore en lumière la valeur relative des moteurs en calculant leur rendement générique, c'est-à-dire en établissant le rapport qui existe entre le coefficient économique théorique obtenu ci-dessus et le coefficient économique du cycle de Carnot, entre les mêmes limites de température. Le rendement générique caractérise fort bien un moteur, car il tient compte à la fois de l'imperfection du cycle et des conditions physiques particulières dans lesquelles il s'effectue : ainsi pourront être comparés deux cycles parcourus entre des limites différentes, tels que ceux du second et du troisième type. Or

nous trouvons, pour les deux premiers groupes de moteurs, un rendement générique de 0,28 et 0,44, et, pour le troisième groupe, 0,28 ou 0,38 suivant que la compression préalable est de 3 ou 5^{atm}. Le moteur à explosion avec compression réalise donc les conditions théoriques les plus parfaites, et la combustion graduelle le cède de beaucoup à la détonation instantanée; par contre, la compression préalable élève considérablement le rendement. La constatation théorique de ces deux faits est de la plus haute importance et j'estime que c'est un des résultats les plus considérables de ce travail.

Les machines atmosphériques vont nous conduire à des rendements bien supérieurs aux précédents : mais il sera nécessaire de discuter soigneusement les chiffres auxquels nous arriverons, si nous ne voulons être victimes d'une brillante, mais décevante illusion.

Dans l'hypothèse du travail maximum, défini par la condition irréalisable $t' = t$, nous aurions $\rho = 1 - \frac{t}{T} = 0,85$, et le rendement générique serait égal à l'unité; le cycle ne le céderait en rien à celui de Carnot. Mais j'ai déjà signalé ce qu'il y a de fictif et d'hypothétique dans cette condition $t' = t$, à laquelle il ne convient pas de nous arrêter davantage. L'emploi d'un régénérateur, permettant de recueillir à la sortie du cylindre le calorique non utilisé des produits de la combustion et de le reporter sur le mélange à son entrée dans le cycle, conduirait à une solution de la difficulté ; faisons en effet $t' = t = 1000°$: le coefficient économique serait égal à 0,47; pour $t' = t = 1224°$, nous aurions encore $\rho = 0,35$. Mais la température explosive T deviendrait excessive et sans doute inadmissible. Ne citons donc ces résultats que pour mémoire, mais retenons cette conclusion très importante, à savoir que les moteurs atmosphériques ont un coefficient économique considérable, dû principalement à l'abaissement de tempéra-

ture des produits de la combustion par une détente prolongée.

Le cycle composé d'une adiabatique et d'une isotherme n'est pas moins remarquable que les précédents : il est facile de nous rendre compte des avantages qu'il présente sur ceux des autres groupes en faisant une application numérique de la formule établie ci-dessus comme expression théorique de son rendement :

$$\rho = 1 - \frac{\mathrm{AR}\, t \log'\left(\frac{\mathrm{T}}{t}\right)^{\frac{\gamma - 1}{1}}}{c(\mathrm{T} - t)} \quad (^1).$$

Faisons d'abord $t = 288°$; dans ce cas, absolument théorique, car il suppose une détente qu'on ne peut réaliser, la détente abaisserait la température des produits de la combustion à la valeur initiale. Il vient $\rho = 0,70$.

Mais ce serait s'abuser étrangement que de vouloir comparer dans ces conditions le cycle des machines atmosphériques à celui des autres types de moteurs à gaz : le rapprochement ne doit se faire que sur une base commune. Admettons donc que la détente ait lieu dans une même proportion que dans les moteurs du premier groupe et qu'elle abaisse la température des gaz au même point, soit à 1224 ; ρ devient alors égal à 0,39.

D'après ce qui précède, ce rendement représente bien la valeur des machines atmosphériques : il correspond à un cycle défectueux dans l'espèce, puisque la chute de température de 1224° à 288° n'est pas utilisée pour produire du travail ; mais nous avons représenté les phénomènes dans leur exacte vérité et voici que nous trouvons

---

(1) Rappelons la valeur des symboles qui figurent dans cette formule ; nous avons

$$\mathrm{A} = \frac{1}{425}, \quad \mathrm{R} = \frac{29,27}{d}, \quad d = 0,98, \quad \mathrm{AR} = 0,071, \quad c = 0,308 \text{ à } 1888°.$$

encore un coefficient économique supérieur à tous les autres. Je ne crois pas qu'il soit possible de faire mieux ressortir l'excellence des machines atmosphériques et d'expliquer d'une manière plus satisfaisante l'étonnant succès des moteurs Langen et Otto en 1867.

Le Tableau qui suit résume tous les calculs que nous venons de faire et complète le parallèle que nous avons cherché à établir entre les moteurs à gaz. Les quatre groupes sont représentés par les chiffres romains correspondant à leur rang : ρ représente le coefficient économique théorique et ρ' le rendement générique.

	t.	π.	θ.	T.	P.	t'.	ρ.	ρ'.
I........	288°	atm ″	″	1888°	atm 7,3	1224°	0,24	0,28
II.......	288	3,0	371	1888	15,3	1088	0,38	0,44
III.......	288	3,0	371	1485	3,0	1152	0,23	0,28
	288	5,0	417	1485	5,0	1025	0,31	0,38
IV.......	288	″	″	1888	7,3	1224	0,39	0,46

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

I.

IMPERFECTIONS DES CYCLES RÉELS.

Le cycle que parcourent réellement les moteurs à gaz est bien celui que nous avons défini dans la première Partie de ce travail, mais il subit quelques déformations dont nous devons tenir compte, car il en résulte un abaissement dans le rendement ; ces déformations constituent, en effet, véritablement des imperfections dans les cycles réels.

Nous avions fait les hypothèses suivantes :

1° La détonation est instantanée et l'échauffement des produits de la combustion s'opère à volume constant.

2° La détente s'effectue suivant une adiabatique sans perte ni gain de chaleur; elle est complète.

3° Il ne s'exerce pas de contrepression sur le piston dans la période de retour vers sa position primitive; le diagramme se ferme donc par une parallèle à l'axe des volumes, sous une pression constante égale à l'atmosphère.

4° La combustion des produits est complète.

Or ces conditions ne sont point réalisées entièrement dans la pratique, ainsi qu'il ressort de la comparaison des diagrammes théoriques et réels, superposés dans la *Pl. I*. J'ai pris le moteur Lenoir comme type des moteurs à explosion sans compression; les moteurs Otto et Simon correspondent aux deux genres de moteurs à compression; enfin les machines atmosphériques sont représentées par la machine Langen et Otto.

A première vue les déformations des diagrammes réels sont reconnaissables. Au lieu d'une parallèle à l'axe des pressions, nous voyons une ligne courbe, plus ou moins inclinée, qui témoigne d'une explosion graduelle; l'échauffement ne s'opère donc pas à volume constant et la température aussi bien que la pression explosive est de ce chef fortement réduite. Dans un moteur Hugon, la pression maximum développée dans le cylindre n'est que de $3^{atm},78$, d'après M. Tresca; dans le moteur Lenoir, cette pression n'atteint pas 5^{atm} [1] : le déchet est par conséquent d'au moins 30 pour 100. En tenant compte dans les moteurs Otto du degré de dilution du mélange et du volume de l'espace nuisible, nous constatons une différence pres-

---

(1) Je me servirai fréquemment, dans le cours de cette discussion, des Procès-Verbaux des expériences faites par M. Tresca sur les moteurs à gaz (voir *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. I, p. 469; t. II, p. 121; t. VII, p. 69 et 628.)

que égale entre les pressions calculées et observées : ainsi, un moteur de 4 chevaux alimenté par un mélange de 1^{vol} de gaz et de $7^{vol},57$ d'air m'a donné en pleine charge des diagrammes dont le point culminant correspond au plus à $9^{atm},6$, au lieu de $12^{atm},5$ ([1]).

La non-instantanéité de l'explosion est d'ailleurs démontrée à l'évidence par l'étude des températures successives des produits de la combustion : de la connaissance des volumes et des pressions de ces gaz on déduit sans peine leur température en n'importe quel point de la course ; or le maximum de température n'est atteint qu'après le point où la pression a été maximum. La combustion explosive est donc bien loin d'être instantanée, comme nous l'avions admis. Ce fait est du reste établi depuis longtemps, et M. Vieille a pu évaluer l'intervalle de temps qui s'écoule entre l'instant de l'inflammation des mélanges tonnants et la production du maximum de pression : cet intervalle est de $0^{s},0267$ pour un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène et de $0^{s},0016$ pour le mélange oxyhydrique ([2]) : il est bien plus considérable, ainsi que nous le verrons plus loin, pour les mélanges tonnants industriels. Pour le moment, il me suffit de constater le fait et d'appeler l'attention sur ses doubles conséquences ; d'une part, on voit que l'aire du diagramme est amoindrie de ce chef ; d'autre part, l'abaissement de T qui en résulte diminue la valeur des coefficients économiques. Or T est d'autant moindre que la combustion a été plus lente ([3]), car le travail trans-

([1]) Je dois à l'obligeance de M. Mertens, directeur de l'usine à gaz de Roubaix, d'avoir pu exécuter les essais les plus variés sur un excellent moteur Otto, de la force nominale de 4^{chx} ; je saisis l'occasion qui m'est offerte de lui en témoigner publiquement toute ma reconnaissance, ainsi qu'au personnel de l'usine, dont le concours m'a été très précieux.

([2]) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 116 ; 1882.

([3]) M. Schöttler admet que T ne dépasse pas 1200° absolus, même dans les moteurs à compression et explosion ; *loc. cit.*, p. 101. M. Dugald Clerk

mis au piston absorbe d'autant plus de calorique, lequel vient évidemment en déduction de la somme totale de chaleur produite par la combustion.

J'ai supposé en second lieu une détente adiabatique : c'était encore une hypothèse gratuite. Les diagrammes réels nous permettent de juger de l'influence de cette déformation sur le rendement. Dans la *fig.* 5 (*Pl. I*), le trait pointillé correspond à la détente sans perte de chaleur; le trait plein du diagramme, relevé sur un moteur Lenoir, lui est notablement inférieur, et le déchet de travail frappe les yeux.

Même observation pourrait être faite sur les diagrammes des moteurs Dugald Clerk, Simon, Langen et Otto, etc.; sur le diagramme du moteur Otto, nous constatons, il est vrai, un phénomène inverse. Au lieu de voir la courbe adiabatique supérieure à la courbe réelle, nous trouvons que le diagramme reste au-dessus de l'adiabatique, comme si la détente se faisait, non pas avec perte de chaleur, mais avec gain. Quelle est la cause de cet effet, si paradoxal en apparence ? D'où vient ce calorique qui compense et au delà les pertes et la dépense subies dans le travail ?

Cette question, à laquelle on a donné les réponses les plus diverses, a soulevé de grands débats dans le monde savant, et la Société des Ingénieurs civils de Londres a consacré plusieurs séances à la discuter (¹). C'est qu'en effet, si tous sont d'accord pour reconnaître la cause seconde du phénomène, les opinions sont contradictoires sur la cause première. La cause seconde, c'est une combustion retardée (*slow combustion, Explosion mit Nachbrennen*) ; mais pourquoi cette combustion est-elle retardée ? Par un effet de dissociation, disent les uns; par un effet de dilution,

---

suppose que la température atteint un maximum de 1537° C.; la vérité se trouve sans doute entre ces deux chiffres, très voisins du reste.

(¹) *Proceedings of the Institution of civil Engineers*, t. LXIX, session 1881-82.

disent plus simplement les autres. Nous verrons bientôt quels arguments indiscutables militent en faveur d'une troisième solution : pour le moment, reconnaissons que le phénomène particulier présenté par le diagramme Otto doit encore être considéré comme une déformation du cycle théorique, attendu que cette lenteur de la combustion entraîne un abaissement considérable de T. Les avantages incontestables qui en résultent seront évalués dans la suite : l'imperfection du cycle ne peut cependant être contestée.

La perte d'effet qui accompagne une détente incomplète n'a pas besoin d'être expliquée ni démontrée.

L'absence de contrepression ressortait de la manière même dont le cycle se fermait ; nous supposions que les gaz étaient ramenés à leur état initial par un refroidissement sous pression constante, avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Ainsi (*Pl. I, fig.* 1) les produits de la combustion étaient refroidis de t' à t le long du chemin DB et refoulés hors du cylindre suivant BA : de même pour tous les autres types de moteurs. Mais, dans la réalité des faits, le refroidissement n'est jamais complet et les gaz s'échappent du cylindre à des températures bien supérieures à la température initiale du mélange tonnant : M. Tresca indique des températures de 280° C. et 186° C. pour les moteurs Lenoir et Hugon ; M. Schöttler affirme avoir constaté dans le moteur Otto plus de 400° [1]. Au lieu d'être porté au réfrigérant, le calorique est donc déversé dans l'atmosphère : on pourrait croire que cela revient au même, mais ce serait s'abuser étrangement, car c'est précisément de cette déformation du cycle que résulte la contrepression. Sa valeur moyenne est de $0^{atm},12$ dans un moteur Otto bien réglé.

Reste une dernière imperfection du cycle, pour l'étude

---

(1) *Die Gasmaschine*, p. 48.

de laquelle les diagrammes ne sont d'aucune utilité : je veux parler de la combustion incomplète. Elle a été signalée pour la première fois, à ma connaissance, par M. Bousfield, à la séance du 4 avril 1882 de la Société des Ingénieurs civils de Londres ; cet ingénieur a déclaré que les gaz de la décharge d'un moteur Otto restaient parfois explosibles et qu'ils pouvaient donner lieu à une faible détonation en passant sur un brûleur. Je n'ai pas eu l'occasion de vérifier ce fait, mais voici les résultats que j'ai obtenus en faisant détoner dans un eudiomètre à mercure divers mélanges tonnants d'air et de gaz d'éclairage :

Mélange tonnant.	Combustion incomplète pour 100.
1 gaz + 5,30 air.......	0
» 7,35 »	2,6
» 9,40 »	7,0
» 11,60 »	12

Ces expériences, faites dans mon laboratoire le 29 juin dernier, avec du gaz de la Compagnie continentale, ne confirment pas, je le reconnais, d'une manière absolue, les observations de M. Bousfield ([1]), mais elles prouvent qu'il y a lieu de tenir compte de la combustion incomplète du gaz combustible dans les moteurs.

En somme, les cycles réels sont imparfaits et le coefficient économique pratique doit nécessairement être moindre que le coefficient économique théorique. C'est ainsi que les moteurs à gaz, qui sont théoriquement à la tête des machines thermiques, ont pu déchoir du rang élevé qui leur était assigné et perdre leur supériorité. L'étude des causes de cette déchéance présente à tous égards le plus

([1]) L'observation du savant ingénieur anglais a été contestée en effet, et elle reste contestable ; je ne prétends établir que le fait de la combustion incomplète, et non pas l'explosivité des gaz de la décharge. Un coup raté a pu induire M. Bousfield en erreur.

vif intérêt. Or il est un seul moyen de se rendre compte de ce qui se passe réellement dans le cylindre d'un moteur : c'est de reproduire par des expériences de laboratoire les phénomènes les plus importants et surtout les plus discutés, et d'en étudier de la sorte toutes les particularités.

C'est ce que j'ai tenté de faire.

II.

ÉTUDE D'UNE EXPLOSION SUIVIE DE DÉTENTE.

Il s'agissait de reproduire, artificiellement, pour ainsi dire, les phénomènes qui se passent derrière le piston des moteurs, en les faisant varier au gré de l'expérimentateur.

A cet effet, j'ai opéré dans le cylindre de fonte dont je m'étais servi précédemment pour étudier le refroidissement des gaz et des vapeurs; cet appareil a été décrit [1] à plusieurs reprises et représenté par la gravure, ce qui me dispensera d'entrer dans de trop minutieux détails. Je me bornerai aux traits principaux.

Le cylindre, qui est disposé verticalement, a un diamètre intérieur de $200^{mm},1$ et une hauteur de 400^{mm}. Un piston à garniture métallique de bronze se meut dans ce cylindre, de bas en haut, sous l'action du mélange tonnant : sa course est de 323^{mm}, attendu qu'il en a 77 d'épaisseur; son poids est de $14^{kg},500$; la résistance au mouvement, produite par le frottement des cercles de bronze, équivaut à une force d'environ 17^{kg}. L'effort à développer pour soulever le piston est donc de $31^{kg},500$. Le mouvement ascensionnel de ce piston peut être accéléré ou ralenti à volonté, grâce à un contre-poids et à un frein; dans le premier cas, une corde attachée à l'extrémité de la tige et enroulée sur une

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 433 (1878); t. XVIII, p. 208 (1879); t. XXIII, p. 131 (1881).

poulie transmet au piston la force vive d'une masse de 75^{kg} tombant le long d'un coulisseau; dans le second cas, un collier de pression fait frein sur la tige et permet même d'enrayer tout mouvement, s'il devient nécessaire de le faire.

Grâce à ce double dispositif, la vitesse du piston, et par suite la rapidité de la détente, se trouve à la disposition de l'opérateur et il peut la faire croître de $0^m,25$ à 10^m par seconde.

Le mélange tonnant est admis sous le piston à travers un robinet dont la manœuvre est aisée; des crans de repère, tracés sur la tige du piston, indiquent le volume de gaz enfermé dans le cylindre et permettent de le jauger avec une exactitude suffisante. Le mélange est enflammé par l'étincelle d'une forte bobine d'induction, jaillissant au fond d'une petite cavité ménagée dans la paroi du cylindre. L'explosion a lieu et projette le piston vers la partie supérieure : des évents ménagés au couvercle livrent issue à l'air comprimé; en les fermant, on constitue un *dashpot* qu'on peut utiliser pour amortir le choc du piston et atténuer l'ébranlement qui l'accompagne toujours. Le piston s'arrête lorsque le travail résistant de la pression atmosphérique et celui de son propre poids et des frottements ont absorbé sa force vive : il redescend lentement, au fur et à mesure du refroidissement et de la condensation des produits de la combustion.

Les pressions développées sous le piston sont mesurées par un appareil Richard monté sur le cylindre et commandé par un cordon attaché à la tige du piston : les diagrammes tracés de la sorte ont donc leurs ordonnées proportionnelles aux pressions et leurs abscisses proportionnelles aux volumes occupés par les gaz. Un diapason horizontal inscrit ses vibrations sur une ligne parallèle aux abscisses et marque les temps avec une précision extrême : le diapason que j'ai employé donnait la note ut_1 et

battait par conséquent 128 vibrations simples par seconde, de sorte qu'il était facile d'observer au moins le $\frac{1}{200}$ de seconde.

En relevant les courbes de l'indicateur et en évaluant leur aire, il devenait possible de connaître toutes les circonstances caractéristiques d'une explosion et de calculer le travail effectué, pour une dépense de gaz connue, dans des conditions quelconques. Le mélange tonnant, composé sur la cuve à eau, était d'une teneur déterminée ; à l'aide d'une vessie en caoutchouc, on en introduisait un volume variable dans le cylindre, en soulevant le piston jusqu'aux repères désignés à l'avance : l'étincelle jaillissait, l'indicateur traçait sa courbe en même temps que le diapason marquait une sinusoïde plus ou moins allongée ; on lisait à la fois, sur le même papier, les volumes et les pressions occupés par les gaz, la vitesse d'ascension du piston, la durée totale du phénomène de détente, etc. L'enveloppe à circulation d'eau ou de vapeur, dont le cylindre était revêtu, maintenait à point voulu la température des parois de l'enceinte, dont l'effet thermique sur les gaz qu'elle renferme m'était parfaitement connu par mes études précédentes. Toutes les conditions de l'expérience étaient de la sorte bien déterminées.

On verra plus loin un certain nombre de diagrammes relevés comme il vient d'être dit.

Les divers ressorts de l'indicateur employés dans ces essais fléchissaient de 1^{mm} pour une pression de 35^{gr}, 70^{gr} ou 139^{gr} par centimètre carré : la course du cylindre enregistreur était réduite dans le rapport de 1 à 2,543. Ces données sont importantes pour le calcul du travail indiqué $\mathfrak{T}$: S étant la surface du piston du cylindre d'expériences, en centimètres carrés, σ l'aire du diagramme en millimètres carrés, φ la pression en kilogrammes, par centimètre carré, qui fait fléchir le ressort de 1^{mm}, et enfin r la course réelle du piston par millimètre d'abscisse du diagramme (cette course

étant exprimée en mètres), on a, en kilogrammètres,

$$\mathfrak{T} = S.\varphi.\sigma.r.$$

En effectuant les calculs, il vient

$$\mathfrak{T} = \sigma.0{,}112 = \sigma.0{,}056 = \sigma.0{,}028,$$

pour les trois ressorts employés.

L'aire σ des diagrammes peut être calculée par la formule de Simpson ou à l'aide du planimètre d'Amsler.

Telle est la méthode à laquelle j'ai eu recours pour étudier les phénomènes explosifs qui se produisent dans le cylindre des moteurs à gaz.

De savantes recherches ont déjà été faites, avec le plus grand succès, sur la combustion des mélanges tonnants : MM. Bunsen, Berthelot, Mallard, Le Châtelier et Vieille paraissent avoir élucidé complètement cet important sujet. Toutefois aucun de ces habiles et infatigables physiciens n'a opéré dans les conditions mêmes qui se rencontrent dans la pratique, c'est-à-dire dans une enceinte fermée par un piston mobile de large surface : leurs remarquables expériences ont été poursuivies en vase clos et sans détente. Or, dans mon cylindre, la détente joue un rôle très considérable et les phénomènes observés se présentent sous un nouveau jour.

L'emploi des grandes détentes présente en particulier le double et précieux avantage de limiter les températures et de réduire les pressions développées dans l'explosion. En limitant les températures, j'écarte les effets de dissociation qui ne se produisent assurément pas au-dessous de 1500° C[1]; en réduisant et graduant les pressions, j'évite les

---

[1] Les belles expériences de MM. Mallard et Le Châtelier accusent nettement l'existence d'une dissociation commençant vers 1800° pour l'acide carbonique, et vers 3000° pour la vapeur d'eau : jusque-là on peut admettre qu'il ne s'en produit que des traces. (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 962 ; 1881.)

mouvements oscillatoires, qu'on ne réussit généralement à supprimer que par un étranglement des conduites, au préjudice de la rapidité et de l'exactitude des indications. Le degré de détente étant connu, il est facile de passer des températures et des pressions observées aux températures et aux pressions qui seraient développées dans une enceinte de volume invariable, à l'aide des formules

$$\frac{PV}{T} = \text{const.} \quad \text{et} \quad PV^{\gamma} = \text{const.};$$

la seule action refroidissante des parois s'exerce alors sur le gaz. Nous pourrons nous rendre compte de la sorte de toutes les circonstances qu'aurait présentées une explosion en vase clos, avec une grande rigueur et indépendamment des effets de dissociation.

L'action de paroi peut elle-même être étudiée par ce procédé, indirectement, il est vrai, mais avec intérêt, parce que le résultat était inespéré; voici de quelle manière. Il est possible de calculer aujourd'hui, grâce aux derniers travaux de MM. Mallard et Le Châtelier, la température produite par la combustion d'un mélange tonnant bien défini, tel que le mélange d'oxyde de carbone et d'air, indépendamment de tout effet de dissociation et en supposant la combustion complète : or ma méthode exclut la dissociation et, d'autre part, il est facile de s'assurer si la combustion est complète, en analysant les résidus.

On peut donc considérer que T est connu, sous réserve de ce que je viens de dire. Mais, dans la détente, la connaissance successive des pressions et des volumes conduit à la connaissance approchée de la température maximum T' qui serait réalisée à volume constant, la seule action de paroi intervenant; $T - T'$ est donc la perte de température due à la seule paroi. Le temps pendant lequel cette action s'est exercée est une des données de l'expérience. Décomposant ce temps en n intervalles égaux, pendant lesquels

l'excès moyen de la température du gaz sur la température de l'enceinte a été ε, et tenant compte des valeurs successives de $\frac{S}{V}$, il est permis d'appliquer la formule du refroidissement que j'ai donnée pour ce cylindre même (¹); elle est $v = 0,058924\ \varepsilon^{1,216}$ pour un excès ε ne dépassant pas 40°, dans un cylindre de 200ᵐᵐ de diamètre sur 400ᵐᵐ de hauteur, pour lequel le rapport $\frac{S}{V}$ de la surface au volume est égal à 2,5; pour tout autre cylindre, elle deviendrait

$$v = \frac{S}{V}\, 0,02357\, \varepsilon^{1,216} \text{ (}^2\text{)}.$$

Mais, sur un excès ε compris entre 0° et 5°, l'exposant serait égal à 1,203 : contrôlée par de nombreuses expériences e vérification et confirmée par les deux savants physiciens, dont je me plais à invoquer si souvent le témoignage, cette formule peut être considérée comme exacte. Toutefois j'ai reconnu moi-même, à la suite de MM. de la Provostaye, Desains et Jamin, que l'exposant de l'excès ε devait croître avec l'excès lui-même. De plus, MM. Mallard et Le Châtelier ont observé qu'au delà de 600° d'excès jusqu'à 2400° l'exposant pouvait être pris égal à 2, dans un cylindre à paroi humide. Il était du plus haut intérêt de rechercher suivant quelle loi variait l'exposant dans un cylindre de fonte semblable à celui des moteurs : il suffisait de quelques tâtonnements pour arriver à ce résultat.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XV, p. 433; 1873. La formule que j'ai donnée était $v = (0,11 + 0,0016\varepsilon)\varepsilon$ ou bien celle qui est rappelée dans le texte; ces deux formes sont équivalentes. MM. Mallard et Le Châtelier en ont vérifié l'exactitude, ainsi qu'on peut le lire dans les *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 962; 1881.

(²) M. Vieille a observé depuis lors, par un procédé tout différent du mien, que la pression développée par une explosion en vase clos dépend du rapport $\frac{S}{V}$. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 116; 1882.)

Nous donnerons dans le paragraphe suivant la formule exacte à laquelle nous avons été conduit.

Cette méthode très indirecte ne peut donner, je le reconnais, que des résultats approchés : mais ces résultats auront quelque valeur en attendant qu'on ait trouvé une méthode plus directe et plus sûre. Du reste, une seule donnée de ce calcul peut être contestée : c'est celle qui est relative aux chaleurs spécifiques aux températures élevées [1]. Du jour où ces coefficients seront connus exactement, la méthode nouvelle que j'indique ici sera rigoureusement applicable.

III.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

En tenant compte du volume et de la surface de la tubulure du robinet, comprise entre le cylindre et le boisseau, les volumes et les surfaces correspondant aux quatre premiers crans d'admission étaient les suivants :

	Volumes.	Surfaces.	$\frac{S}{V}$.
Premier cran	1066^{cc}	906^{cq}	0,85
Deuxième cran......	2081	1109	0,53
Troisième cran......	3096	1312	0,42
Quatrième cran	4111	1514	0,35

Une première série d'essais démontra que les phénomènes ne dépendaient nullement de l'étincelle d'inflammation ; en effet, soit qu'on employât un ou six éléments Bunsen, soit que la bobine d'induction fût petite ou grande, soit même qu'on y adjoignît une cascade de trois bouteilles, les résultats de la détonation restaient identiques.

---

[1] Les chiffres de MM. Mallard et Le Châtelier ne concordaient pas entièrement avec ceux de MM. Wüllner et Wiedemann, mais un récent travail de M. Vieille est venu confirmer les chiffres des premiers savants (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1210 et 1369 ; 1882).

Dès le début de ces recherches, je reconnus que le gaz d'éclairage offrirait les plus sérieuses difficultés d'expérimentation, par suite des grandes variations de composition qu'il présente d'un jour à l'autre dans une même ville. Certaines expériences exécutées au mois de février ne purent point être réunies à celles du mois de juin, bien qu'elles aient été faites dans des conditions identiques : tel mélange qui, en hiver, présentait une combustion incomplète pour une admission au troisième cran, brûlait au contraire complètement en été. Je me contente de signaler ce fait, que je me propose d'étudier avec soin dans la suite.

Ces variations de puissance calorifique du gaz d'éclairage nécessitèrent des recherches spéciales sur un mélange tonnant de composition constante : j'ai eu recours au mélange d'oxyde de carbone et d'air. L'oxyde de carbone était produit par la réaction de l'acide sulfurique sur le prussiate jaune de potasse : un laveur retenait l'acide cyanhydrique qui accompagne le gaz en proportions notables. Le mélange était fait sur la cuve à eau : les gaz étaient donc saturés de vapeur d'eau. J'ai cru pouvoir négliger cet élément dans le calcul du pouvoir calorifique des divers mélanges tonnants que j'ai employés : mes chiffres de rendement seront donc un peu trop faibles de ce chef.

Le mélange théorique d'oxyde de carbone et d'air est de $2^{vol},404$ d'air pour 1 volume de gaz combustible : en prenant $2^{vol},675$ d'air pour assurer une combustion complète, nous formons un mélange qui dégage, par litre à zéro, $0^{cal},83$ (1).

---

(1) Voici le calcul sur lequel est basé ce chiffre.

1^{mc} d'oxyde de carbone pèse 1254^{gr}.

Or il faut $0^{mc},5$ d'oxygène pour brûler ce gaz, soit :

$$\left(0,5+0,5\,\frac{792}{208}\right) \text{ d'air} = 2^{mc},404\,;$$

nous y ajoutons un excès d'air égal à $0^{mc},271$ pour faire 2,675.

La chaleur dégagée par la combustion de 1^{gr} d'oxyde de carbone est

A 15°, le calorique dégagé par litre serait égal à $0^{cal},78$; à 64°, $0^{cal},66$.

Avec l'oxygène pur, augmenté de $\frac{1}{20}$ d'air, on recueillerait $1^{cal},93$ par litre du mélange tonnant à zéro et $1^{cal},82$ à 15°.

La proportion du comburant venant à augmenter, la chaleur varie ainsi qu'on le voit ci-dessous :

	Par litre.
	Cal
1 CO + 1,625 air............	0,78
1 CO + 2,150 air..........	0,86
1 CO + 2,675 air............	0,83
1 CO + 3,200 air............	0,75

J'ai admis que le gaz de la Compagnie continentale de Lille, dont je me suis servi, avait un pouvoir calorifique de 5520^{cal} par mètre cube de gaz combustible : ce chiffre, basé uniquement sur les calculs théoriques donnés ci-

---

égale à $2^{cal},435$; la chaleur totale est donc de $3053^{cal},5$, et 1^{lit} de mélange à zéro dégage $0^{cal},83$.

Il se forme dans la combustion :

mc				gr
1,000 CO^2	de poids spécifique	1,977	pesant	1977
1,904 Az	»	1,256	»	2391
0,271 Air	»	1,293	»	350

Les chaleurs spécifiques respectives de ces gaz à volume constant étant vers 2000° égales à 0,311, 0,224 et 0,224, nous pouvons écrire

$$3053,5 = T(1,977 . 0,311 + 2,741 . 0,224),$$

d'où

$$T = 2467^{\circ} \text{ C.}$$

et

$$P = \frac{2467 + 273}{273} = 9^{atm},6.$$

Avec l'oxygène pur, nous aurions formé 1^{mc} d'acide carbonique et nous aurions eu

$$T = 4265^{\circ} \text{ C.}$$

et

$$P = 19^{atm},1 = \frac{5328}{273}.$$

Cette température et cette pression ne sont pas réalisables par suite des phénomènes de dissociation; MM. Mallard et Le Châtelier n'ont pas observé de température supérieure à 3350°.

dessus, m'a paru correspondre moyennement à la réalité des faits. Une vérification facile se présentait du reste à moi : d'après le calcul, la contraction des produits de la combustion, après condensation de la vapeur d'eau, devait être égale à 15 pour 100, pour un mélange de 1 volume de gaz avec 9,40 d'air, et à 12 pour 100 pour un mélange de 1^{vol} de gaz avec 11,50 d'air; or, la vapeur d'eau étant condensée, j'ai observé ces mêmes contractions dans l'eudiomètre à mercure. De cette coïncidence résulterait une teneur en hydrogène et en carbures voisine de la teneur du gaz adopté pour type. Nous devons nous contenter d'un contrôle semblable, car il est impossible, pour le moment, d'acquérir une certitude et il faut accepter les à peu près. Nous possédons du reste une base suffisante pour les expériences comparatives dont nous allons donner les résultats.

Le premier objectif de mes recherches était d'observer l'effet produit sur une explosion par la vitesse de la détente : cette vitesse peut être représentée par $\frac{dl}{dt}$, rapport du déplacement du piston au temps. Les Tableaux ci-dessous font ressortir à l'évidence l'influence des vitesses de détente.

Mélange de 1^{vol} d'oxyde de carbone avec 2^{vol},675 d'air, à 15° C.

(Volume du mélange, 2^{lit},081.)

DURÉE de l'explosion t.	COURSE du piston l.	VITESSE $\frac{dl}{dt}$.	TRAVAIL théorique T.	TRAVAIL calculé par le diagramme T'.	UTILISATION pour 100 η.
s	mm	m	kgm	kgm	
0,17	254	1,5	688	22,0	3,2
0,12	258	2,15	"	29,0	4,2
0,11	»	2,35	»	34,0	4,9
0,08	»	3,25	»	42,0	6,1
0,05	»	5,20	»	53,0	7,7
0,045	»	5,60	»	60,0	8,7

Mélange de 1^vol *de gaz d'éclairage avec* 9^vol,4 *d'air.*

(Volume du mélange, 2^lit,081.)

t.	l.	$\frac{dl}{dt}$.	T.	T′.	η.
s	mm	m	kgm	kgm	p. 100
0,48	122	0,25	467	5,3	1,1
0,47	127	0,27	»	5,3	1,1
0,40	»	0,32	»	7,0	1,4
0,39	132	0,34	»	6,6	1,4
0,31	140	0,45	»	7,8	1,6
0,23	147	0,64	»	10,8	2,2

Mélange de 1^vol *de gaz d'éclairage avec* 9^vol,4 *d'air.*

(Volume du mélange, 3^lit,096.)

t.	l.	$\frac{dl}{dt}$.	T.	T′.	η.
s	mm	m	kgm	kgm	p. 100
0,53	188	0,36	680	9,8	1,4
0,42	203	0,49	»	10,5	1,5
0,40	»	0,50	»	11,8	1,7
0,35	211	0,60	»	12,3	1,8
0,25	229	0,92	»	14,6	2,1
0,16	»	1,42	»	17,4	2,6

Mélange de 1^vol *de gaz d'éclairage avec* 6^vol,33 *d'air.*

(Volume du mélange, 1^lit,066.)

t.	l.	$\frac{dl}{dt}$.	T.	T′.	η.
s	mm	m	kgm	kgm	p. 100
0,07	185	2,6	340	17,6	5,2

Mélange de 1^vol de gaz d'éclairage avec 6^vol, 33 d'air.

(Volume du mélange, 2^lit, 081.)

t.	l.	$\frac{dl}{dt}$.	T.	T'.	η.
s	mm	m	kgm	kgm	p. 100
0,15	259	1,7	663	17,6	2,6
0,09	»	2,9	»	40,1	6,0
0,06	»	4,3	»	50,5	7,5
0,06	280	4,8	»	57,0	8,6

Commencées le 24 février 1883, ces expériences ont été poursuivies jusqu'aux derniers jours de juillet de cette même année, et les essais compris dans un même Tableau ont été empruntés à des pages diverses de mon Journal d'expériences : les variations, quelquefois très sensibles, du gaz d'éclairage fourni par l'usine devaient donc introduire quelque discordance dans les résultats. Cependant nous voyons nettement l'utilisation croître avec la vitesse de détente. Cet effet est encore sensible avec des mélanges tonnants de richesse fort différente, ainsi que le prouve le Tableau suivant.

Mélanges d'oxyde de carbone et d'air de teneurs différentes.

(Volume du mélange, 2^lit, 081.)

COMPOSITION.	t.	l.	$\frac{dl}{dt}$.	T.	T'.	η.
	s	mm	m	kgm	kgm	p. 100
1CO + 3,2 air....	0,17	221	1,3	646	19,4	3,0
	0,13	236	1,6	»	26,5	4,1
1CO + 2,675 air..	0,12	258	2,15	735	29,0	4,0
	0,11	»	2,35	»	34,1	4,6
1CO + 2,215 air..	0,08	»	3,1	760	41,7	5,5
	0,07	»	3,7	»	50,2	6,6
1CO + 1,625 air..	0,04	»	6,4	688	57,6	8,3

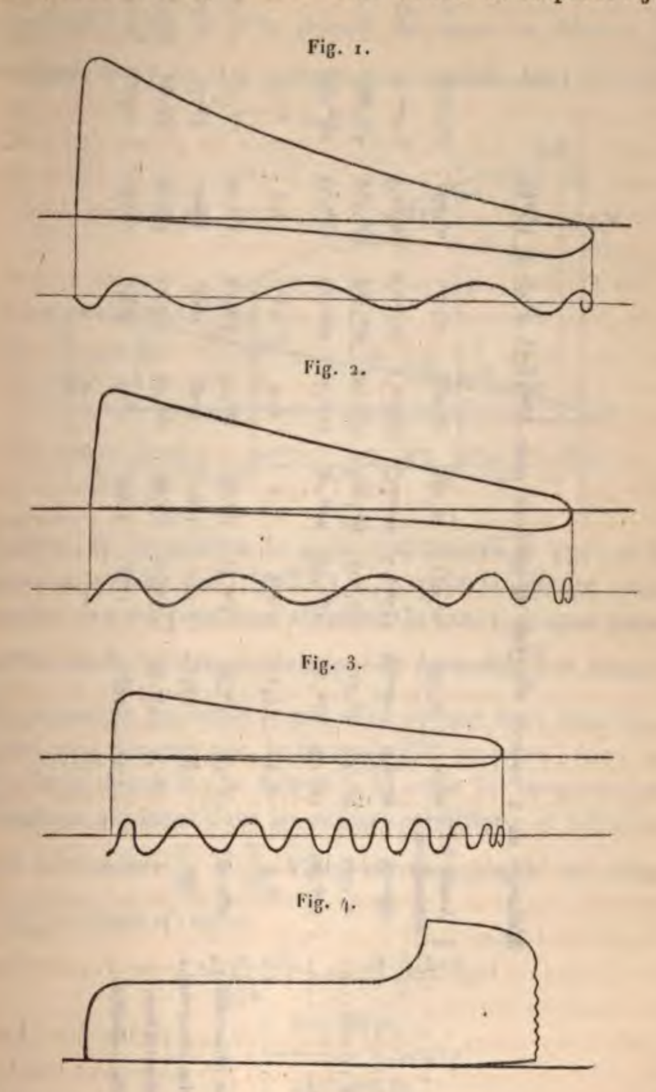
Quelques essais ont été faits avec un mélange de 1 volume d'oxyde de carbone, $\frac{1}{2}$ volume d'air et $0^{vol},075$ d'air excédent; mais, dans ces conditions, la charge devient pour ainsi dire brisante, et les résultats sont peu satisfaisants, par suite de l'extrême vitesse de la détente, qui dépasse $9^{m},80$ par seconde; les lancés du piston de l'indicateur déforment la courbe et l'estimation de l'aire du diagramme devient fort problématique. Je renonce donc à produire les chiffres relatifs à ces essais.

Les Tableaux qui précèdent suffisent du reste amplement pour démontrer à l'évidence que l'utilisation croît avec la vitesse. Ce premier point est acquis pour nous jusqu'à la vitesse de 6^{m} par seconde, laquelle dépasse de beaucoup celle des pistons des moteurs à gaz.

Le lecteur verra (*fig.* 1, 2 et 3) quelques courbes tracées par l'indicateur dans l'explosion d'un mélange de 1 volume de gaz d'éclairage et de $6^{vol},33$ d'air : chaque chiffre des Tableaux ci-dessus correspond à un ou plusieurs diagrammes analogues, car j'ai cherché à répéter les expériences quand cela m'était possible. La *fig.* 4 est un curieux exemple de l'influence de la vitesse de détente; c'est un jeu d'expériences, une véritable fantaisie d'opérateur, que je ne reproduirais pas s'il n'en ressortait un enseignement. Cette courbe a été obtenue en fermant les évents du couvercle du cylindre : l'air comprimé au-dessus du piston forme alors *dashpot* et arrête le mouvement de détente ; aussitôt la courbe s'élève et elle ne retombe que sous l'action refroidissante de la paroi, le piston étant pour ainsi dire immobilisé. Ce diagramme, aux formes si bizarres, nous sera utile pour l'étude des combustions lentes.

Mais reprenons la suite logique de nos recherches. Les diagrammes d'explosion ne donnent pas seulement l'utilisation, mais ils permettent de calculer la succession des températures et des pressions qu'on observerait en vase

clos, sans détente, sous la seule action de la paroi : j'ai



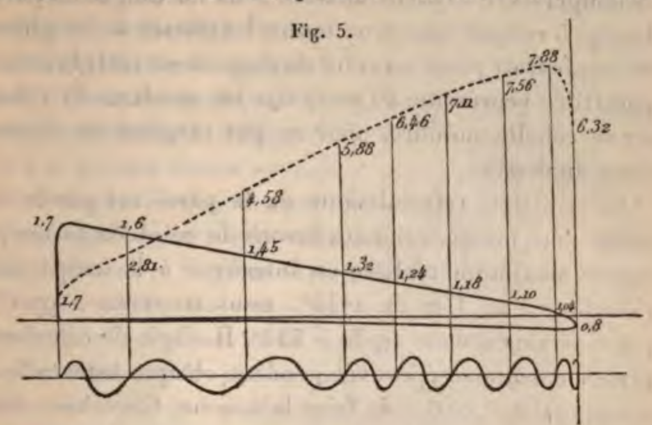
déjà expliqué ce point. Faisons-en une application à quelques diagrammes.

Mélange de 1 volume d'oxyde de carbone avec $2^{vol},675$ *d'air à* $15°C$.

Temps	Avant la détonation.	0^s	$0^s,016$	$0^s,032$	$0^s,048$	$0^s,064$	$0^s,080$	$0^s,096$	$0^s,0112$	$0^s,128$
Courses	$64^{mm},6$	$64^{mm},6$	$100^{mm},5$	$157^{mm},7$	$207^{mm},3$	$234^{mm},0$	$262^{mm},0$	$289^{mm},9$	$312^{mm},8$	323^{mm}
Volumes	$2^{lit},081$	$2^{lit},081$	$3^{lit},210$	$5^{lit},009$	$6^{lit},567$	$7^{lit},408$	$8^{lit},288$	$9^{lit},165$	$9^{lit},885$	$10^{lit},206$
Surfaces	$11^{dc},09$	$11^{dc},09$	$13^{dc},34$	$16^{dc},94$	$20^{dc},06$	$21^{dc},74$	$23^{dc},50$	$25^{dc},25$	$26^{dc},69$	
$\frac{S}{V}$	5,3	5,3	4,2	3,4	3,0	2,9	2,8	2,7	2,7	
Pressions observées	$1^{kg},033$	$1^{kg},7$	$1^{kg},6$	$1^{kg},45$	$1^{kg},32$	$1^{kg},24$	$1^{kg},18$	$1^{kg},10$	$1^{kg},04$	$0^{kg},80$
Temp. abs. observées	288°	474°	687°	941°	1161°	1228°	1308°	1350°	1377°	1091°
Pressions calculées		$1^{kg},7$	$2^{kg},81$	$4^{kg},58$	$5^{kg},88$	$6^{kg},46$	$7^{kg},11$	$7^{kg},56$	$7^{kg},88$	$6^{kg},32$
Temp. abs. calculées		474°	784°	1278°	1640°	1802	1984°	2109°	2197°	1762

Le diagramme qui a servi de base à ces calculs est représenté (*fig.* 5); la vitesse moyenne de détente $\frac{dl}{dt}$ est égale à $2^m,02$. La température initiale était de 288°

Fig. 5.



absolus; la détonation la porte subitement à 474° et la pression s'élève de $1^{kg},033$ à $1,7$, puis la détente commence; les températures absolues du gaz à chaque point de la courbe se déterminent par la formule $\frac{PV}{T} = \text{const.}$; les pressions qu'aurait le gaz si le volume était resté constant sont données par la formule $PV^\gamma = \text{const.}$, dans laquelle je donne à γ la valeur $1,3$; enfin les températures absolues atteintes dans les mêmes conditions se calculent par la formule $\frac{P}{P'} = \frac{T}{T'}$. Voici un exemple de ce calcul pour le temps $0^s,016$:

$$\frac{1,7.2,081}{474} = \frac{1,6.3,210}{x},$$
$$x = 687°,$$
$$1,6.3,210^{1,3} = x.2,081^{1,3},$$
$$x = 2^{kg},81,$$
$$\frac{2,81}{1,7} = \frac{x}{474},$$
$$x = 784°.$$

Ce mélange a donc mis $0^s,112$ pour atteindre une pression de $7^{kg},88$ et une température de $2197°$ absolus : à ce moment, la combustion est achevée, puisque la pression et la température baissent aussitôt sous l'action de la paroi. La *fig.* 5 retrace aux yeux toutes les phases de ce phénomène ; le trait plein est celui du diagramme réel ; la courbe pointillée représente au contraire les résultats du calcul, à une échelle moindre, pour ne pas exagérer les dimensions du dessin.

Cette action refroidissante de la paroi est par le fait même déterminée, car nous savons de combien la température maximum réalisée est inférieure à la température théorique : au lieu de $2755°$, nous trouvons $2197°$; la perte totale est donc égale à $558°$. Il s'agit de calculer la perte élémentaire éprouvée pendant chaque intervalle de temps égal à $0^s,016$ et de faire la somme. Cherchons donc quel est, pendant chacun de ces intervalles, l'excès moyen de la température du gaz sur celle de la paroi ; puis, les valeurs moyennes de $\frac{S}{V}$ étant inscrites en face de ces excès, appliquons la formule de la vitesse de refroidissement, pour le temps $0^s,016$. Il n'y a pour nous dans cette formule d'autre inconnue que l'exposant de l'excès : c'est une fonction de l'excès lui-même que nous devons déterminer par tâtonnement. Dans le cas présent, j'ai trouvé que la formule $v = \frac{S}{V} \cdot ,02357 \varepsilon^{1,203 + 0,00048}$ répondait aux faits : il n'y a qu'à multiplier v par $0,016$ pour connaître la perte par intervalle.

Temps	0^s		$0^s,016$		$0^s,032$		$0^s,048$		$0^s,064$		$0^s,080$		$0^s,096$		$0^s,11$
Excès	186°		399°		653°		873°		940°		1020°		1062°		1089
Excès moyen		292°		526°		763°		906°		980°		1041°		1075°	
$\frac{S}{V}$ moyen		4,7		3,8		3,2		2,95		2,85		2,75		2,7	
Perte		4°		12°		37°		79°		106°		143°		167°	

La somme des pertes égale 547° au lieu de 558; cette différence est négligeable : l'exposant serait donc égal à $1,203 + 0,00048\varepsilon$, pour un mélange d'air, d'azote et d'acide carbonique, et il ne deviendrait égal à 2 qu'au delà de 1660° d'excès. MM. Mallard et Le Châtelier ont été conduits à adopter l'exposant 2 entre les excès de 600 et 2700° : il est à remarquer que la moyenne de ces deux excès est précisément 1650°.

Je n'ai pas cru devoir appliquer cette méthode aux produits de la combustion des gaz d'éclairage, parce que l'incertitude qui règne sur la valeur théorique de T est trop grande. Au reste, le résultat de ce calcul ne pourrait pas différer beaucoup de celui que nous venons de faire, attendu que la présence de la vapeur d'eau ne modifie pas considérablement le pouvoir refroidissant d'une atmosphère, ainsi que je l'ai démontré en 1881 (1). Je n'hésite donc pas à proposer pour les moteurs à gaz la formule

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = v = \frac{S}{V} \cdot 0,02357\,\varepsilon^{1,203+0,0005\,\varepsilon}.$$

Les Tableaux suivants nous permettront de suivre les progrès de la combustion et toutes les phases de l'explosion d'un mélange tonnant au gaz d'éclairage.

Mélange de 1^{vol} *de gaz d'éclairage avec* $6^{vol},33$ *d'air.*

$$\left(\frac{dl}{dt} = 4^{m},30.\right)$$

emps	0^s	$0^s,023$	$0^s,039$	$0^s,044$	$0^s,045$	$0^s,046$	$0^s,054$
étente	1	2,44	3,86	4,25	4,33	4,39	4,88
ressions observées	$2^{kg},1$	$1^{kg},6$	$1^{kg},22$	$1^{kg},12$	$1^{kg},10$	$1^{kg},05$	$c^{kg},25$
ressions calculées	$2^{kg},1$	$5^{kg},1$	$7^{kg},05$	$7^{kg},35$	$7^{kg},39$	$7^{kg},18$	$1^{kg},96$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 131. L'air sec paraît avoir le même pouvoir que l'air saturé; cependant la vapeur d'eau à 100° a un pouvoir plus considérable que l'air à 15°; c'est pourquoi j'adopterai $0,0005\,\varepsilon$ au lieu de $0,00048\,\varepsilon$.

Le maximum de pression à volume constant a été atteint au bout de $0^{s},045$: ce calcul a été fait sur le diagramme de la *fig.* 1, le suivant est relatif au diagramme de la *fig.* 2.

Même mélange.

$$\left(\frac{dl}{dt} = 1^{m},7.\right)$$

Temps............	0^{s}	$0^{s},023$	$0^{s},047$	$0^{s},063$	$0^{s},094$	$0^{s},109$	$0^{s},125$	$0^{s},141$	$0^{s},148$
Détente...........	1	1,57	2,30	2,64	3,23	3,55	3,82	4,01	4,09
Pressions observées	$1^{kg},45$	$1^{kg},40$	$1^{kg},28$	$1^{kg},25$	$1^{kg},18$	$1^{kg},15$	$1^{kg},12$	$1^{kg},10$	$0^{kg},90$
Pressions calculées.	$1^{kg},45$	$2^{kg},52$	$3^{kg},80$	$4^{kg},40$	$5^{kg},40$	$6^{kg},00$	$6^{kg},40$	$6^{kg},70$	$5^{kg},60$

La pression maximum se serait produite à volume constant au bout de $0^{s},141$.

Étudions maintenant un mélange moins riche, à des vitesses de détente différentes.

Mélange de 1^{vol} de gaz d'éclairage avec $9^{vol},4$ d'air.

$$\left(\frac{dl}{dt} = 0^{m},64.\right)$$

Temps.............	0^{s}	$0^{s},078$	$0^{s},125$	$0^{s},164$	$0^{s},195$	$0^{s},219$	$0^{s},234$
Détente.............	1	1,85	2,28	2,68	3,05	3,21	3,29
Pressions observées.	$1^{kg},25$	$1^{kg},25$	$1^{kg},25$	$1^{kg},25$	$1^{kg},20$	$1^{kg},15$	$1^{kg},11$
Pressions calculées..	$1^{kg},25$	$2^{kg},78$	$3^{kg},65$	$4^{kg},50$	$5^{kg},11$	$5^{kg},24$	$5^{kg},1$[illegible]

Même mélange.

$$\left(\frac{dl}{dt} = 0^{m},25.\right)$$

Temps...........	0^{s}	$0^{s},078$	$0^{s},156$	$0^{s},224$	$0^{s},312$	$0^{s},390$	$0^{s},468$	$0^{s},48$[illegible]
Détente..........	1	1,42	1,77	2,09	2,38	2,64	2,85	2,89
Pressions observées.	$1^{kg},165$	$1^{kg},165$	$1^{kg},165$	$1^{kg},165$	$1^{kg},165$	$1^{kg},165$	$1^{kg},160$	$1^{kg},10$
Pressions calculées..	$1^{kg},165$	$1^{kg},83$	$2^{kg},44$	$3^{kg},03$	$3^{kg},60$	$4^{kg},10$	$4^{kg},53$	$4^{kg},02$

Rassemblons tous ces résultats.

Composition.	Pression maximum.	Durée de la combustion.	$\frac{dl}{dt}$.
	kg	s	m
1 CO + 2,675 air	7,88	0,112	2,02
1 gaz + 6,33 air	7,39	0,045	4,30
»	6,70	0,141	1,70
1 gaz + 9,4 air	5,24	0,219	0,64
»	4,53	0,468	0,25

Il ressort de ces quelques chiffres une conclusion des plus simples, dont la netteté a dépassé toutes mes espérances. La combustion est d'autant plus rapide, et, par suite, la pression explosive est d'autant plus élevée, que la vitesse de détente est plus considérable.

Voilà une loi dont l'importance est capitale dans la question des moteurs à gaz tonnant. En effet, cette influence si grande de la vitesse de détente est subordonnée à une action de paroi; sinon, comment la vitesse de détente agirait-elle sur les phénomènes explosifs. Ce ne peut être que par le refroidissement de la surface métallique qui, s'exerçant pendant un temps plus ou moins considérable, vient soustraire le calorique au sein même de ce foyer ([1]) et diminue l'intensité de la réaction. Or ce n'est pas seulement la rapidité de la combustion qui subit cette influence,

([1]) Comparons les deux expériences faites sur une même masse de gaz aux vitesses de détente de $4^{m},30$ et $1^{m},70$. La surface de paroi est à peu de chose près la même; elle atteint $24^{dc},57$ dans le premier cas, $23^{dc},62$ dans le second. Mais, avec une grande vitesse de détente, elle n'a été découverte que pendant $0^{s},045$ au lieu de $0^{s},141$, durée quatre fois plus grande de la longue détente. Aussi l'utilisation baisse-t-elle de 7,5 pour 100 à 2,6 pour 100, en raison inverse des durées de la détente. La seconde expérience donne les mêmes résultats.

$\frac{dl}{dt}$.	Durée de la combustion.	Surfaces.	Utilisation p. 100.
0,64	$0^{s},219$	$20^{dc},04$	2,2
0,25	$0^{s},468$	$18^{dc},60$	1,1

mais la surface du diagramme elle-même est réduite, le travail diminue et l'utilisation baisse, ainsi que nous l'avons constaté ci-dessus. Pour tirer le meilleur parti possible du calorique disponible dans les mélanges tonnants, il importe donc d'opérer la détente des produits de la combustion dans le temps le plus court et de réduire le plus possible la surface de la paroi du cylindre, c'est-à-dire de faire $\frac{S}{V}$ minimum. Nous retrouvons de la sorte le phénomène observé par M. Vieille; la pression maximum explosive dépend du rapport de la surface de refroidissement du récipient au volume de la masse gazeuse. Nous reconnaissons aussi immédiatement l'avantage de réaliser le maximum de $\frac{Q}{V}$, rapport de la quantité de chaleur disponible au volume occupé par le mélange tonnant [1] : en d'autres termes, nous découvrons qu'il y a, non pas seulement un avantage théorique, mais encore un réel bénéfice pratique à comprimer préalablement les gaz avant la détonation. Enfin, pourquoi ce succès étonnant du moteur Langen et Otto? Assurément, le cycle des moteurs atmosphériques est le plus parfait, mais cette réponse ne justifierait pas suffisamment la supériorité industrielle qu'ils ont acquise d'emblée, si nous ne démontrions que leur cycle réel est le moins déformé de tous, par suite de la rapidité extrême de la détente du gaz : en effet, on n'a réalisé dans aucun moteur une vitesse de piston égale à celle des moteurs atmosphériques Langen et Otto, Gilles et autres, qui tous ont donné les meilleurs résultats.

---

[1] Ce résultat peut être rapproché d'une observation de M. Frankland : d'après ce savant, des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène n'émettent que peu de lumière quand on les brûle ou qu'on les fait détoner à l'air libre, mais produisent un éclat considérable quand on les fait détoner dans des vases de verre clos, de manière à empêcher leur expansion, et par suite l'accroissement de la surface refroidissante au moment de la combustion (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 736).

L'action de paroi est donc le grand régulateur des phénomènes explosifs. Elle suffit pour activer ou ralentir une combustion, pour produire une combustion lente et graduelle: pas n'est besoin de recourir aux phénomènes de dissociation, pour expliquer cette réaction prolongée du comburant sur le combustible. En effet, nous reproduisons ce phénomène dans des conditions telles que la dissociation est impossible, puisque la température dans notre cylindre ne dépasse pas 1400°. La dilution rend cet effet plus sensible, c'est évident, car cette masse de gaz inerte, dans laquelle le mélange tonnant actif est noyé, n'agit pas autrement que la paroi, c'est-à-dire par refroidissement: mais la combustion prolongée (*Nachbrennen*) peut se produire indépendamment de la dilution. Cette déduction parfaitement logique de nos expériences nous paraît importante : elle infirme et confirme tour à tour la théorie que M. Dugald Clerk a si brillamment soutenue devant ses collègues du génie civil de Londres. Avec le savant ingénieur anglais nous estimons que la combustion ne doit pas être ralentie à dessein ni retardée; ce retard est une imperfection qu'il ne faut point chercher : M. Otto a donc eu tort de le faire. Malheureusement ce retard, ce *Nachbrennen* (l'allemand rend ici mieux notre pensée) ne peut être complètement évité. Pourquoi donc? Parce que, dit M. Dugald Clerk, le calorique ne se développe que progressivement dans la détonation du mélange gazeux, au fur et à mesure de la combinaison d'une fraction dissociée; parce que, dirai-je, l'action de paroi ne peut être que réduite, elle ne peut être totalement supprimée. Je me retrouve d'accord avec M. Dugald Clerk quand il affirme que le succès de M. Otto est dû à la compression seule et non pas à l'extrême dilution du mélange tonnant dans le produit de la combustion d'une précédente cylindrée. « Sans compression préalable, dit-il, un moteur ne peut engendrer de force économiquement et sous dimensions res-

treintes : quelle que soit la dilution du mélange, quel que soit le mode d'introduction de l'air dans le cylindre, quelque manière de stratifier les couches qu'on emploie, sans compression, il n'y a pas de réussite possible. Les proportions du mélange tonnant sont les mêmes dans nos dernières machines que dans le moteur Lenoir, la durée de l'inflammation n'est pas moindre; il n'y a de différence que dans la compression. La combustion, ou plutôt la propagation de la combustion, est plus rapide dans le moteur moderne, parce que la masse du mélange employé par cylindrée est plus considérable, alors que le temps nécessité pour l'achèvement de la combustion n'a pas augmenté (¹). » Tout se réduit, en somme, à diminuer le plus possible l'étendue des surfaces de contact d'une masse de gaz donnée avec la paroi qui la contient. Voilà où il faut tendre.

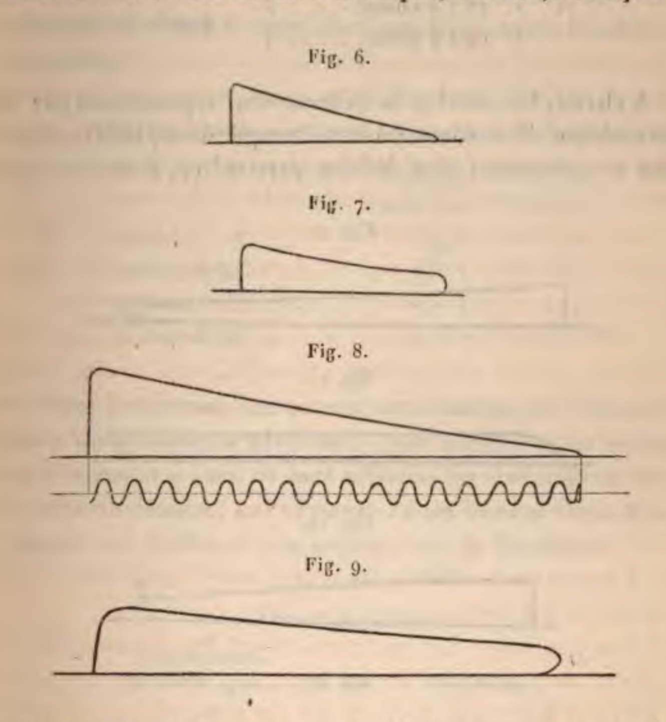
Cette influence si considérable de la paroi me paraît bien établie par ce qui précède : toutefois, j'ai voulu ajouter une dernière preuve expérimentale, pour compléter victorieusement cette démonstration. Deux séries parallèles de recherches ont été exécutées avec un gaz tonnant identique, emprunté à un même réservoir, à des températures de 15°, 64° et 93°.

Le gaz combustible a été tour à tour l'oxyde de carbone et le gaz d'éclairage.

Les *fig.* 6, 7, 8 et 9 reproduisent les diagrammes obtenus avec l'oxyde de carbone, le mélange contenant $2^{vol},675$ d'air : les tracés 6 et 8 correspondent au travail à chaud, tandis que 7 et 9 ont été relevés sur le cylindre froid; pour les deux premiers, le volume du mélange était de $1^{lit},066$; pour les seconds, de $2^{lit},081$.

(¹) *Loc. cit.*, p. 33. Je me contenterai d'emprunter au texte original la dernière phrase de cette citation : « The combustion, or rather the rate of inflammation, is indeed quicker in the modern engine because the volume of mixture used at each stroke is greater, and yet the time taken to completely inflame the mixture is no more than in the old type. »

L'allure des deux groupes de tracés est tout à fait différente : à chaud, la pression initiale s'établit, pour ainsi dire, instantanément, tandis qu'à froid l'inclinaison même de la ligne AB (*fig.* 7 et 9) et l'arrondi du sommet A témoignent d'une combustion lente. La courbure de la ligne de détente est du reste caractéristique; à chaud, elle répond



à l'équation $pv^{0,22}$ = const.; à froid, l'exposant est 0,8 ; la combustion s'est donc poursuivie plus longtemps à froid qu'à chaud, et dans le diagramme à froid la diminution de pression due aux progrès de la détente est presque compensée par l'augmentation qui résulte de la combustion prolongée. A chaud nous voyons, du reste, que la pression initiale est plus considérable qu'à froid.

Les diagrammes relevés avec un mélange de 1 volume de

gaz avec $9^{vol},40$ d'air sont plus caractéristiques encore. Voici la légende des figures :

	Volume du mélange.
Fig. 10 : à chaud.....	lit 3,096
» 11 : à froid......	
» 12 : à chaud.....	4,011
» 13 : à froid......	

A chaud, les courbes de détente sont représentées par la formule $pv^{0,16} =$ const. ; à cette température, les diagrammes ne présentent rien de bien particulier, si ce n'est que

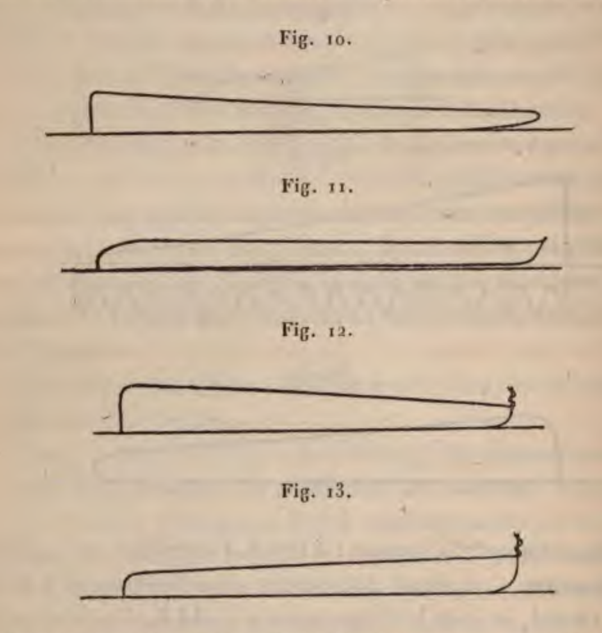


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

(*fig.* 12) le piston est arrivé à fond de course avant que la combustion soit achevée ; le piston cessant de monter, la pression s'est élevée aussitôt. Mais, à froid, cet effet est bien plus nettement marqué : nous voyons, sur la *fig.* 11, que la courbe de détente est parallèle à l'axe des volumes ;

nous la voyons même (*fig.* 13) s'élever à mesure que le piston avance, preuve manifeste que la combustion ne s'accomplit que graduellement, avec une lenteur d'autant plus grande que l'enceinte est plus froide.

L'influence de la paroi sur le mode de combustion est donc indéniable : l'utilisation est d'ailleurs augmentée ou diminuée du même coup, ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

Mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'air

	Utilisation pour 100.	Bénéfice pour 100.
A froid, 15°........	1,9	0,7
A chaud, 64........	2,6	
A froid, 15........	3,0	0,8
A chaud, 64........	3,8	

Nous arriverons aux mêmes conclusions par l'étude directe des moteurs à gaz; voici, par exemple, les valeurs de l'exposant γ dont il faut affecter les volumes dans la courbe de détente, $pv^\gamma =$ const., d'un moteur Otto. J'emprunte ces chiffres à mes expériences de Roubaix.

Travail à charge.

Températures de l'enveloppe.	Valeurs de γ.
45°,0.............	1,586
49,9.............	1,489
50,0	1,517

Travail à vide.

Températures de l'enveloppe.	Valeurs de γ.
45°,0............	1,639
65°,0............	1,557

Nous voyons donc baisser γ à mesure que la température de l'enveloppe à circulation d'eau s'élève; le piston ayant gardé même vitesse, il est évident que la combustion se trouve ralentie au contact d'une paroi froide.

L'utilisation croît aussi avec la température de la paroi : le moteur dont j'ai suivi la marche consommait 1152^{lit} par cheval-heure à 42° et seulement 1126^{lit} à 50°. M. Schöttler avait fait la même observation à Hanovre : son moteur consommait 50^{lit} de plus quand la température de la paroi baissait de 70° à 35° ([1]).

Bref, l'influence de la paroi sur le mode de combustion et sur l'utilisation est manifeste et indiscutable.

Voici dès lors mes conclusions :

C'est le refroidissement qui déforme surtout le cycle des moteurs à gaz tonnant et abaisse leur rendement.

IV.

RENDEMENT PRATIQUE.

Le Tableau suivant, dont les chiffres sont garantis par des expériences sérieuses, permet de se rendre compte des progrès accomplis et des résultats obtenus en peu d'années par les constructeurs.

([1]) *Loc. cit.*, p. 48. J'étais occupé à la correction des épreuves de ce travail lorsque parut, dans la *Revue industrielle*, un compte rendu succinct du dernier Congrès tenu par la Société technique de l'Industrie du Gaz. J'y ai trouvé, sous la signature de M. Monnier, l'observation suivante, qui confirme entièrement les résultats que je viens d'exposer. « Lorsqu'on ne demande au moteur à gaz qu'une partie du travail dont il est susceptible, le nombre des inflammations diminue, le piston aspire de l'air pur qui refroidit le cylindre et, s'il y a deux ou trois aspirations d'air successives, l'inflammation suivante se fait dans de moins bonnes conditions. » L'influence du refroidissement sur la combustion du mélange tonnant est donc confirmée.

Moteurs.	Expérimentateurs.	Force nominale du moteur.	Travail effectif.	Consommation par cheval-heure.
		ch	ch	li
Lenoir	Tresca	$\frac{1}{2}$	0,57	3166
Hugon	»	2	2,07	2445
Otto et Langen.	»	$\frac{1}{2}$	0,46	1247
Otto	Brauer et Slaby (¹)	2	1,03	1460
»	»	2	2,08	1200
»	Schöttler	4	0,34	5333
»	»	4	1,62	1825
»	»	4	3,96	912
»	»	4	3,98	1070
»	Witz	4	3,37	1152
»	»	4	3,69	1126
»	Brauer et Schöttler	12	11,8	975
Wittig et Hees.	Schöttler	2	1,8	1116
Körting	»	3	2,2	1275

M. Dugald Clerk, évaluant la consommation en chevaux indiqués, et non plus en chevaux effectifs, donne les chiffres suivants (²) :

	Par HP (³).	
	pieds cubes	lit
Lenoir	95	2688
Hugon	85	2405
Brayton	50	1415
Otto	21	594
Clerk	22	622

(¹) *Versuche über Leistung von Kleinmotoren*, von Brauer und Slaby; Berlin, 1879.

(²) Le rapport entre le travail effectif, mesuré au frein, et le travail indiqué varie de 0,58 à 0,80; il change d'un moteur à l'autre, quelquefois même d'un jour à l'autre. Les difficultés d'installation du frein ne sont pas étrangères à ces variations : mais il faut en imputer une large part au moteur lui-même.

(³) Le cheval anglais H.P. (horse-power) vaut 3300 livres-pied par minute, soit $75^{kgm},9$ par seconde : il est donc un peu plus fort que notre cheval-vapeur.

Il est regrettable que l'éminent ingénieur n'ait pas rapporté les chiffres de consommation au cheval effectif, mesurable au frein, car cette base est bien plus sûre que celle qui est fournie par l'indicateur. J'ai néanmoins voulu citer ces valeurs, quelque discutables qu'elles soient, pour faire connaître l'opinion de M. Clerk sur le rendement relatif des divers types de moteurs à gaz.

S'il faut en croire MM. Simon et fils, de Nottingham, leur moteur à combustion ne dépenserait que 800^{lit} par cheval-heure effectif : ce résultat n'a malheureusement pas été constaté officiellement; ce serait le plus favorable de tous.

Constatons enfin que les moteurs atmosphériques Langen et Otto donnent souvent de meilleurs résultats que celui d'un demi-cheval que M. Tresca essaya au Champ de Mars, lors de l'Exposition de 1867 : on peut admettre que le cheval-heure ne coûte pas plus de 1000^{lit}.

Telles sont les données sur lesquelles il s'agit d'établir la valeur exacte du rendement des divers types de moteurs à gaz.

Je crois être dans le vrai en estimant les consommations relatives de la manière suivante :

	Consommation par cheval-heure effectif.
	lit
Ier type (Hugon)	2400
IIe » (Otto)..........	1000
IIIe » (Simon)..........	1000
IVe » (Langen et Otto)....	1000

Je ne vois, en effet, aucune raison d'admettre pour aucun des trois derniers types une prééminence pratique quelconque : la consommation de 1000^{lit} par heure paraît être un minimum qu'aucun constructeur n'ose garantir absolument, mais que tous revendiquent. M. Dugald

Clerk semble, il est vrai, mettre en dernière ligne les machines du III[e] type; mais le moteur Brayton, cité pour justification, est d'ancienne date et le moteur Simon n'est point mentionné, alors que cependant son existence et ses succès n'ont pu rester ignorés d'un ingénieur savant et distingué, qui a fait des moteurs à gaz une étude spéciale (¹).

J'avoue que, pour le moteur Simon, ces documents authentiques font défaut; mais il a acquis une notoriété de bon aloi, dont il faut tenir compte. Bref, je ne trouve aucune raison de refuser aux moteurs du III[e] type une consommation avantageuse que le moteur Otto lui-même et le moteur Clerk affirment sans la réaliser toujours.

Déterminons sur ces bases le coefficient de rendement pratique des moteurs à gaz; mais, avant de procéder à ce calcul, il est nécessaire de corriger une erreur, qui est commune et fort répandue. Le rendement d'un moteur thermique n'est pas le rapport du travail effectué à l'équivalent mécanique de la chaleur dépensée : il ne faut prendre pour diviseur que l'équivalent de la chaleur réellement utilisable. Cette erreur a été commise souvent pour la machine à vapeur et elle a conduit à attribuer à cet excellent moteur un rendement dérisoire. Une application fera bien comprendre ma pensée. Les limites entre lesquelles fonctionne une machine à vapeur sont 460° et 300° absolus dans les meilleures conditions : le cycle de Carnot donnerait donc tout au plus un coefficient économique égal à $1 - \frac{160}{460} = 0,35$, c'est-à-dire que la chaleur réellement utilisable par kilogramme de charbon ne pourrait dépasser $8800 . 0,35 = 3080^{cal}$ (²) : c'est l'équivalent de $1\,309\,000^{kgm}$.

(¹) Le travail de M. Dugald Clerk porte la date du 2 avril 1882; or le moteur Simon figurait déjà à l'Exposition de 1878.

(²) La chaleur de combustion de 1^{kg} de carbone égale 8080^{cal}.

Une machine à vapeur qui dépense 1^{kg} de charbon par cheval-heure produit donc $270\,000^{kgm}$ au prix de 1 309 000, et elle rend

$$\frac{270\,000}{1\,309\,000} = 0,21.$$

Voici le rendement de cette machine pour des consommations diverses :

Consommation de charbon par cheval-heure.	Rendement.
kg 0,800	0,26
1,000	0,21
1,500	0,15
2,000	0,10
3,000	0,07

Voyons ce que rendent nos moteurs.

Les limites de température pour les Ier, IIe et IVe types sont 1888° et 288°; leur rendement maximum ne saurait donc dépasser 0,85.

Pour le IIIe type, dont les limites sont 1485° et 288°, le rendement maximum est un peu inférieur; il atteint au plus 0,81.

La chaleur réellement utilisable est donc, pour les différents groupes :

	Consommation.	Chaleur utilisable.	Équivalent en travail.
	lit	cal	kgm
Ier type	2400	11261	4785925
IIe »	1000	4692	1994100
IIIe »	1000	4471	1900175
IVe »	1000	4692	1994100

Le rendement pratique prend, par conséquent, les valeurs suivantes :

Ier type...... $\frac{270000}{4785925} = 0,05$

IIe » ...... $\frac{270000}{1994100} = 0,14$

IIIe » ...... $\frac{270000}{1900175} = 0,14$

IVe » ...... $\frac{270000}{1994100} = 0,14$

Rapprochons les rendements pratiques des rendements théoriques précédemment calculés, pour connaître le déficit causé par l'imperfection du cycle réel.

	Rendement théorique.	Rendement pratique.	Déficit.
Ier type.......	0,24	0,05	0,19
IIe »	0,38	0,14	0,24
IIIe »	0,23	0,14	0,09
IVe »	0,39	0,14	0,25

Ces conclusions pourront étonner de prime abord. Elles présentent, en effet, quelque chose de paradoxal : d'après notre théorie, les moteurs des IIe et IVe groupes ont le meilleur cycle théorique, mais c'est dans ces moteurs que le cycle théorique serait le plus déformé. Ces résultats de calcul ont besoin d'être justifiés et expliqués.

L'énormité du déficit constaté dans les moteurs du second genre n'est pas seulement une déduction théorique : elle est confirmée par la pratique. Rien ne la rend plus manifeste que la comparaison entre la consommation d'un même moteur à vide et à charge : les chiffres ci-dessous se passeront de commentaire.

Moteur.	Expérimentateurs.	Force nominale.	Travail effectif.	Consommation par heure.	Consommation par cheval nominal.
		ch		lit	lit
Otto....	Schöttler	4	0	1230	307
» ...	Witz	4	0	1600	400

Or, que devient ce calorique dépensé inutilement? Les résistances passives en absorbent une faible partie, que nous pouvons estimer à 150^{lit} par cheval nominal : tout le reste se perd au contact de la paroi. En effet, un moteur de 4^{chx} exige à vide 100^{lit} d'eau par heure pour être maintenu à 50° [1]; de ce chef, 3100^{cal} sont jetées à la décharge, soit la chaleur disponible de plus de 140^{lit} de gaz par cheval nominal.

Le bilan d'un moteur Otto, tel qu'il ressort de mes expériences de Roubaix, présente les mêmes déficits [2].

---

(1) Cette expérience a été faite par M. Mertens, qui a eu la bonté de me la communiquer.

(2) Citons, par exemple, une expérience faite le 8 juillet dernier.

Durée de l'essai	39^{min}
Vitesse du moteur	$159^{tours},6$
Consommation de gaz	2700^{lit}
Dépense d'eau	210^{lit}
Température initiale de l'eau	22°
Température finale de l'eau	$49^{o},9$
Volume engendré par le piston	25700^{lit}
Proportion du mélange d'air	7,6
Longueur du levier de frein	$1^{m},108$
Poids du bras, *p*	$2^{kg},700$
Poids de charge, P	$12^{kg},250$
Travail effectué	277^{kgm}
Travail en chevaux	3,7
Consommation de gaz par cheval-heure	1126^{lit}
Consommation d'eau par cheval-heure	80^{lit}
Diamètre du cylindre	$0^{m},170$
Course	$0^{m},340$
Surface du diagramme	3425^{mmq}
Flexion du ressort	$0^{mm},139$ par kilog
Travail indiqué	392^{kgm}
Rapport du travail indiqué au travail effectif	0,71

Chaleur disponible		5520^{cal}
»	utilisable	4692
»	utilisée	635
»	emportée par l'eau de l'enveloppe	2232
»	perdue avec les gaz de la décharge à 400°	1250
Dépense équivalente au travail résistant.		1360
Pertes diverses		103

La détente incomplète entraine donc une perte de $\frac{1250}{5520}$, soit de près de 23 pour 100 de la chaleur totale disponible, et il se dissipe par refroidissement à travers la paroi $\frac{2232}{5520}$, soit 40 pour 100 de la chaleur disponible et 48 pour 100 de la chaleur utilisable.

Comment s'étonner dès lors de ce déficit du rendement pratique sur le rendement théorique, auquel la théorie nous a conduit?

Mais, dira-t-on, nous ne pouvons admettre que le déficit ne soit que de 0,19 dans le moteur Hugon alors qu'il atteint 0,24 dans le moteur Otto : au lieu de progresser, nos constructeurs seraient donc en décadence, après vingt années d'efforts. Je prie le lecteur de ne pas confondre le rendement pratique avec le déficit, résultat de l'imperfection du cycle : le moteur Otto est bien supérieur au moteur Hugon, puisqu'il rend 0,14 au lieu de 0,05; je veux seulement prouver que le cycle théorique Otto, plus parfait que celui de Hugon, est moins bien réalisé. Or ce fait est indéniable, car voici une constatation pratique. La perte la plus considérable est évidemment celle qui se produit à travers la paroi; nous venons de l'évaluer à 40 pour 100 dans le moteur Otto; mais, d'après M. Tresca, elle n'est que de 20 pour 100 dans le moteur Hugon : dans le premier moteur Lenoir, lequel consommait 3476^{lit} par

cheval-heure, elle ne dépassait même pas 52 pour 100 [1]. La perte relative du moteur Hugon était donc moindre, alors que sa perte absolue était plus grande; ainsi se justifie notre paradoxe.

Ce fait ne présente d'ailleurs rien de mystérieux : il est facile à expliquer. Les ingénieurs qui ont conçu le moteur Otto ont adopté le cycle qui est théoriquement le plus avantageux; mais la compression préalable, à laquelle ils ont eu recours, tend à développer des températures très élevées, incompatibles avec le bon fonctionnement d'un moteur; ils se sont donc vus obligés de lutter contre un échauffement excessif du cylindre, et ils ont employé une dilution exagérée et une enveloppe refroidissante, laquelle emporte une grande quantité de calorique [2].

Cette chaleur est perdue sans retour pour le travail, et le cycle est considérablement déformé : d'où ce déficit de 24 pour 100. Le moteur Otto et ses similaires du IIe groupe n'en sont pas moins les meilleurs : l'avenir leur appartient, car ils peuvent être l'objet de grands perfectionnements.

Tel ne paraît pas être le cas des moteurs à combustion

---

(1) En cinq heures, un moteur Hugon de 2^{chx} a consommé 26631^{lit} de gaz, dont M. Tresca estime le pouvoir calorifique à 159786^{cal}; pendant le même temps, l'eau de circulation de l'enveloppe emportait 32150^{cal}, et les gaz brûlés s'échappant à 186° (au lieu de 400 constatés par M. Schöttler dans le moteur Otto) entraînaient 17511^{cal}.

Quant au moteur Lenoir, M. Tresca a donné le bilan suivant :

Chaleur dégagée par la combustion du gaz	42000^{cal}
Chaleur emportée par l'eau de l'enveloppe........	22149^{cal}

(2) Dans le moteur Otto, le piston laisse derrière lui, à fond de course, un grand espace, dont la capacité est égale aux $\frac{2}{3}$ du volume engendré par demi-tour de manivelle; ce serait dans toute autre machine un espace *nuisible* ; Otto a voulu en faire un espace essentiellement *utile*, à l'aide duquel s'opère la dilution du mélange tonnant au milieu des produits de combustion de la cylindrée précédente. Le but avoué de l'inventeur était de produire cette *Explosion mit Nachbrennen* dont il a déjà été question ci-dessus.

du IIIe groupe : ces derniers ont un cycle très inférieur, mais la pratique le réalise plus parfaitement; le déficit n'est que de 0,09 et, en dernière analyse, les moteurs Brayton et Simon peuvent lutter avec ceux d'Otto et de Clerk. Redisons toutefois que le moteur à combustion est moins perfectible; il n'a que 9 pour 100 à gagner au lieu de 24 pour 100.

Mais pourquoi le moteur à combustion présente-t-il un moindre déficit que le moteur à explosion? J'en trouve encore la raison dans l'action de paroi : en effet, les pertes de chaleur subies par une masse gazeuse renfermée dans une enceinte dépendent : 1° de l'excès de température du gaz sur la paroi; 2° de l'étendue de la surface refroidissante; et 3° du temps durant lequel le refroidissement s'effectue. Les deux derniers facteurs sont identiques dans le IIe et le IIIe groupe, puisqu'ils sont tous deux à compression; le premier diffère au contraire, car les températures sont bien moindres dans le cycle à combustion; or la vitesse de refroidissement croît extrêmement vite avec l'excès (1). C'est précisément parce que cette température est moindre que le cycle est inférieur, et c'est pour cela même que ce cycle est mieux réalisé.

Ceci n'est pas une vaine théorie ou un tissu d'ingénieuses hypothèses : les faits confirment ma théorie. Dans le moteur Simon, l'enveloppe d'eau n'est pas à circulation, mais elle constitue une véritable chaudière à vapeur, chauffée par le gaz comburant lui-même, à travers la paroi, et par les gaz brûlés de la décharge, qui s'échappent à une température d'environ 150°; or la consommation d'eau est d'au plus 4^{lit} par cheval-heure; elle correspond à une

(1) Nous avons trouvé précédemment pour un cylindre alésé

$$-\frac{d\varepsilon}{dt} = v = \frac{S}{V} \cdot 0{,}02357\, \varepsilon^{1{,}203+0{,}0005\,\varepsilon};$$

à 1660° l'exposant est égal à 2 (*vide supra*, p. 338).

perte de calorique égale à $4(606,5+0,305.120-15^\circ)$ en supposant la température initiale de l'eau égale à 15° et celle de la chaudière égale à 120°. La perte est donc de 2512^{cal} : or sur cette somme on doit imputer au moins 775^{cal} à la détente incomplète ([1]), attendu que, sans le générateur de vapeur, les gaz brûlés s'échapperaient à 400°, comme dans le moteur Otto, au lieu d'être emportés à 150°. La perte par la paroi n'est donc que de 1737^{cal} environ, soit 31 pour 100 de la chaleur disponible. Mais ce calorique n'est point perdu sans retour pour le travail, puisque la vapeur vient agir sur le piston du moteur ([2]). Les pertes par la paroi sont donc moindres dans le moteur Simon que dans le moteur Otto.

Quant aux moteurs atmosphériques, il faut chercher la cause du déficit considérable que nous avons constaté dans l'imperfection même du mécanisme, dont l'agencement extrêmement compliqué entraîne des résistances passives énormes. Aussi voyons-nous ce type abandonné complètement : le moteur de Bischop a survécu, mais c'est un moteur d'un type mixte, qui paraît être réservé à la petite industrie, à laquelle il convient à merveille. Limité à 6^{kgm}, il remplace économiquement un manœuvre, car il ne dépense que 330^{lit} par heure au prix de $0^{fr},10$ l'heure mais la dépense proportionnelle du cheval-heure dépasserait 3900^{lit}. Il n'y a pas lieu de nous y arrêter davantage.

En thèse générale, quel que soit le type du moteur, le rendement pratique diminue avec la force nominale de la machine : c'est qu'en effet, le diamètre du cylindre croissant, le rapport $\frac{S}{V}$ de la surface de la paroi au volume du

---

([1]) 1000^{lit} de gaz combustible donnent 10500^{lit} de gaz brûlés de densit égale à 0,98 à zéro, lesquels perdent 775^{cal} en passant de 400° à 150°.

([2]) Les inventeurs se plaisaient à faire remarquer à l'Exposition que leur moteur pouvait marcher plusieurs minutes après la fermeture du robinet à gaz, par le seul effet de la vapeur d'eau.

gaz tonnant diminue; ce fait se déduit donc logiquement de notre théorie. D'autre part, le rendement diminue encore à mesure que diminue le rapport du travail effectif à la force nominale de la machine : la consommation de 5333^{lit} relevée par M. Schöttler ([1]) dans un moteur de quatre chevaux qui n'en produisait que 0,34 est quintuple de la consommation normale de ce même moteur. Ce fait d'expérience eût encore pu être prévu *a priori* à l'aide de notre théorie; en effet, dans l'expérience désastreuse de M. Schöttler, la faible quantité de gaz admise dans le cylindre parcourait le cycle en présence d'une paroi d'une étendue considérable; la déperdition de calorique devait être énorme. Enfin, voici une troisième règle pratique, indiquée à la fois par la théorie et l'expérience : il importe de maintenir la paroi du cylindre à la température la plus élevée qu'il soit possible de conserver, sans nuire à la conservation des organes du mécanisme.

J'ai déjà signalé l'augmentation de 50^{lit} constatée par M. Schöttler dans la consommation d'un moteur de 4 chevaux, lorsque la température du cylindre baissait de 70° à 35°, et j'ai cité ([2]) mes expériences personnelles, qui sont venues confirmer de tout point celles du savant allemand.

Somme toute, la théorie concorde avec l'expérience pour établir l'influence considérable de l'action de paroi dans les moteurs à gaz tonnant.

L'action de paroi suffit pour expliquer les échecs du passé; elle nous livre le secret des succès de l'avenir.

Le moteur à gaz peut déjà soutenir avantageusement la concurrence avec la machine à vapeur pour la production des petites forces de deux à trois chevaux : il supplantera peut-être un jour complètement le chef-d'œuvre de Watt. En effet, un moteur à gaz peut utiliser 85 pour 100 de la

---

([1]) *Vide supra*, p. 347.
([2]) *Vide supra*, p. 345.

chaleur disponible alors que la machine à vapeur ne peut même en utiliser 36 : de plus, dans un moteur à compression et explosion, il y a 24 pour 100 à gagner en supprimant les déperditions à travers la paroi.

On ne les supprimera pas totalement, mais elles peuvent être considérablement diminuées.

Il faut pour cela chercher à transformer la chaleur en travail avec la plus grande rapidité, en réduisant la durée et l'étendue des contacts entre la paroi et les gaz chauds, et en élevant la température propre de la paroi le plus possible.

Telles sont les conclusions de ces études.

SUR LA MANIÈRE DONT SE COMPORTE L'ACIDE CARBONIQUE EN CE QUI CONCERNE LA PRESSION, LE VOLUME ET LA TEMPÉRATURE (¹);

PAR M. R. CLAUSIUS.

Mémoire présenté au 52ᵉ Congrès des Naturalistes et Médecins allemands, le 19 septembre 1879;

Traduit par M. DUHEM, Élève de l'École Normale supérieure.

On sait que, en ce qui concerne la pression, le volume et la température, les gaz suivent avec une certaine approximation la loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac. L'ensemble de ces deux lois s'exprime par la formule suivante :

$$pv = RT.$$

Dans cette formule, p représente la pression, v le volume

(¹) *Annalen der Chemie und Physik* de G. Wiedemann. Nouvelle série, t. IX, p. 127; 1879.

et T la température absolue; R est une constante qui dépend de la nature du gaz.

Ces lois sont d'autant plus approchées que le gaz considéré est plus éloigné de son point de liquéfaction. Dans les circonstances habituelles, certains gaz sont tellement éloignés de leur point de condensation, que l'on n'avait pu, jusqu'à ces derniers temps, produire leur liquéfaction; on leur avait, pour cette raison, donné le nom de *gaz permanents*; ces gaz suivent les lois dont il s'agit avec une telle approximation, que l'on a cru pendant longtemps qu'ils s'y conformaient en toute rigueur. Regnault ([1]), le premier, dans ses recherches aussi remarquables que célèbres, a signalé l'existence de légers écarts. Quelque temps après, Natterer ([2]) a montré que, au moyen de fortes pressions, on obtenait des écarts très considérables par rapport à la loi de Mariotte. De plus, les écarts qu'il a observés sont d'une autre sorte que ceux qu'a découverts Regnault. Regnault, en effet, a trouvé que, pour tous les gaz étudiés par lui, sauf pour l'hydrogène, la pression croît plus lentement que la densité; il résulte au contraire des recherches de Natterer que, sous une très forte pression, c'est le phénomène inverse qui se produit; la pression croît alors plus rapidement que la densité. Pour l'air, l'azote et le gaz oxyde de carbone, la pression atteignait déjà une valeur d'environ 3000^{atm}, que la densité n'était encore que sept ou huit cents fois supérieure à la densité qui correspond à la pression atmosphérique.

Dans la Communication que j'ai faite en 1857, *Sur la nature du mouvement que nous nommons chaleur* ([3]),

---

([1]) Regnault, *Mém. de l'Acad. des Sciences*, t. XXI; 1847.

([2]) Natterer, *Wien. Ber.*, t. V, p. 551 (1850); t. VI, p. 557 (1851), et t. XII, p. 199 (1854).

([3]) Clausius, *Pogg. Ann.*, t. C, p. 358 (1857), et *Abhandlungsammlung*, t. II, p. 235 (traduit en français par Folie : *Théorie mécanique de la Chaleur*, t. II, p. 191).

je m'exprimais de la manière suivante sur la cause d'où proviennent les écarts que les gaz présentent par rapport aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

« Pour qu'un gaz suive en toute rigueur la loi de Mariotte et de Gay-Lussac et les lois qui s'y rattachent, il faut que son état moléculaire remplisse les conditions suivantes :

» 1° L'espace que les molécules de gaz occupent réellement doit être infiniment petit par rapport à l'espace total occupé par le gaz.

» 2° La durée d'un choc, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que le mouvement d'une molécule qui choque une autre molécule ou une paroi fixe éprouve la modification qui se produit par l'effet du choc, doit être négligeable en comparaison du temps qui s'écoule entre deux chocs.

» 3° L'influence des forces moléculaires doit être négligeable. Cette condition en implique deux autres. En premier lieu, elle exige que la force avec laquelle les molécules s'attirent mutuellement à leurs distances moyennes soit infiniment petite par rapport à la force expansive qui résulte de leur mouvement. Mais, en second lieu, les molécules ne sont pas toujours séparées les unes des autres par leurs distances moyennes ; dans son mouvement, une molécule arrive souvent au voisinage immédiat d'une autre molécule de gaz, ou bien encore de l'une des molécules agissantes de la paroi fixe. A ces moments-là, les forces moléculaires entrent naturellement en jeu. Voici dès lors en quoi consiste la seconde condition : dans le chemin que parcourt une molécule, la partie de la trajectoire sur laquelle les forces moléculaires ont assez d'influence pour modifier d'une manière appréciable la direction et la vitesse du mouvement de la molécule est infiniment petite par rapport à la partie de la trajectoire pour laquelle on peut négliger l'action de ces forces.

» Si ces conditions ne sont pas remplies, le gaz s'écarte dans un sens ou dans l'autre des lois simples qui régissent les gaz; les écarts sont d'autant plus considérables que l'état moléculaire du gaz remplit moins exactement ces conditions. »

Dans ce passage, il est fait allusion à des écarts, qui, dans ces circonstances, se produisent dans un sens ou dans l'autre; si l'on considère la pression qui correspond à une température donnée et à un volume donné, ces écarts se manifesteront de la manière suivante : la pression sera plus grande ou plus petite qu'elle ne devrait l'être d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, si l'on prenait pour point de départ l'état d'extrême raréfaction du gaz.

La grandeur de l'espace réellement occupé par les molécules, espace dont il est question dans la condition 1°, a pour effet d'augmenter la valeur de la pression. En effet, pour une valeur donnée du volume du gaz, elle produit une diminution de l'espace dans lequel les molécules peuvent se mouvoir librement, et, par conséquent, une augmentation du nombre des chocs. L'action des forces moléculaires dont il est question dans la condition 3° est surtout attractive, et produit une diminution de la pression. La circonstance mentionnée dans la condition 2°, c'est-à-dire la durée du choc, a une influence très complexe. Elle a pour effet de produire dans le mouvement de deux molécules l'une vers l'autre, d'abord une accélération, puis une diminution de vitesse, et enfin le renversement du mouvement. S'il s'agit seulement de considérer l'effet résultant, on peut comprendre une partie de l'influence de cette circonstance dans l'action exercée par la première, et une autre partie de la même influence dans l'action exercée par la dernière.

Deux influences contraires sont donc en présence : l'une a pour effet d'accroître la pression, l'autre de l'amoindrir. Suivant les circonstances, l'une ou l'autre peut prédominer.

Les recherches de Regnault et de Natterer, mentionnées plus haut, montrent pour l'hydrogène une prédominance constante des causes qui tendent à accroître la pression; ces mêmes recherches nous montrent au contraire, en ce qui concerne les autres gaz, que, pour les faibles densités, ce sont les causes qui produisent une diminution de pression qui l'emportent; pour les fortes densités, la prédominance appartient aux causes qui déterminent une augmentation de pression.

Lorsque, pendant la compression, le corps ne conserve pas l'état gazeux, lorsqu'il change d'état d'agrégation et passe à l'état liquide, les phénomènes qu'il présente sont encore plus compliqués.

Pour déterminer les relations qui existent entre le phénomène de la liquéfaction et les phénomènes dont nous avons parlé plus haut, Andrews a accompli récemment de fort belles recherches. A différentes températures, il a soumis l'acide carbonique à de fortes diminutions de volume, et il a observé les pressions correspondantes (¹). Il a trouvé ainsi une différence très considérable dans la manière dont se comporte l'acide carbonique aux températures supérieures à 31° et la manière dont il se comporte aux températures inférieures à 31°.

Au-dessus de 31°, il ne présente, par rapport aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, que les écarts mentionnés plus haut. Au contraire, au-dessous de 31°, sous une pression déterminée, se produit la condensation.

Andrews a déduit de ses observations des relations entre le volume et la pression; il a représenté ces relations par des courbes qui ont les pressions pour abscisses et les volumes pour ordonnées. Les courbes qui se rapportent aux températures supérieures à 31° présentent un tracé continu; les courbes qui se rapportent aux températures in-

---

(¹) Andrews, *Phil. Trans.*, 1869, p. 575.

férieures à 31° ont au contraire un tracé discontinu ; la pression, en effet, croît tout d'abord, pendant que le volume varie depuis sa valeur initiale jusqu'à une valeur pour laquelle la condensation se produit; puis le volume décroît sans que la pression varie; enfin, lorsque le volume a pris une valeur beaucoup moindre, toute la masse ayant passé à l'état liquide, la pression recommence à croître au fur et à mesure que le volume diminue; ce dernier accroissement de la pression a lieu d'une manière très rapide. La partie de la courbe qui correspond au phénomène de la condensation est un segment de ligne droite, aux extrémités duquel viennent aboutir les deux lignes courbes dont le tracé est continu. Andrews a trouvé qu'à la première extrémité de ce segment existait un court raccord curviligne et continu; l'existence de ce raccord paraît due au mélange d'une petite quantité d'air; nous pouvons passer ce fait sous silence.

Deux ans plus tard, James Thomson (¹), dont les idées ingénieuses avaient déjà tant contribué au progrès des Sciences mécaniques et physiques, complétait les courbes d'Andrews de la manière suivante : il remplaçait la ligne droite trouvée par ce dernier par une ligne courbe qui se raccorde d'une manière continue avec les deux parties curvilignes du tracé donné par Andrews. Cette courbe représente un passage graduel de l'état gazeux à l'état liquide. Pendant ce passage, la masse tout entière du corps est à chaque instant homogène. Ce mode de passage est théoriquement concevable; mais il ne peut se présenter en réalité, car il contient une série d'états incompatibles avec un équilibre stable, et compatibles seulement avec un équilibre instable.

Dans la *fig.* 1 de la page 364 est reproduite la figure donnée par Andrews; on y a joint, en traits ponctués, les

(¹) *Proc. of Roy. Soc. of London*, nov. 1871.

Dans cette équation, R, a et b sont des constantes. Voici les valeurs de ces constantes pour l'acide carbonique, telles que les a déterminées Van der Waals [1]. Dans son calcul, l'unité de pression est la pression d'une atmosphère; pour unité de volume, il a pris le volume occupé par l'acide carbonique à la température de la glace fondante sous la pression d'une atmosphère. La quantité T_0, qui figure comme un nombre dans la valeur de la première constante, représente la température absolue qui correspond à la glace fondante. Elle est approximativement égale à 273.

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} R &= \frac{1{,}00646}{T_0}, \\ a &= 0{,}00874, \\ b &= 0{,}0023. \end{aligned}\right.$$

Cette équation, dont la forme est extrêmement simple, donne des courbes de pressions dont l'aspect répond assez bien à celui des courbes construites par M. Andrews et complétées par J. Thomson ; ces courbes manifestent également la différence caractéristique entre les formes qui correspondent aux températures supérieures à 31° et les formes qui correspondent aux températures inférieures à 31°.

Mais, pour ce qui est d'une concordance numérique plus précise des valeurs de p déterminées par cette équation avec les valeurs observées par M. Andrews, M. Van der Waals lui-même a déjà fait la remarque suivante : pour les volumes inférieurs à 0,0046, la valeur de b ne peut plus être regardée comme constante; elle doit diminuer lorsque le volume diminue; mais il ajoute qu'il n'a pas réussi à déterminer la fonction du volume au moyen de laquelle on pourrait représenter b [2].

---

(1) Van der Waals, ouvrage cité, p. 76.

(2) Van der Waals, ouvrage cité, p. 78 et 52.

A cela, il faut joindre d'autres écarts qui ne pouvaient se manifester que plus tard. En effet, postérieurement à la publication de l'écrit de M. Van der Waals, les données expérimentales propres à être comparées aux valeurs calculées se sont trouvées enrichies de matériaux aussi considérables que précieux. M. Andrews, en effet, poursuivit ses recherches, et, en 1876, publia trois nouvelles séries d'observations pour les températures de 6°,5, 64° et 100°.

Ces séries s'étendent beaucoup plus loin que celles qu'il avait antérieurement publiées, sans atteindre à une moindre précision. Lorsqu'on la compare aux résultats de ces recherches, on voit que l'équation donnée par M. Van der Waals ne concorde pas avec l'expérience; on voit également qu'il n'est pas possible de la mettre d'accord avec l'expérience par un simple changement des valeurs adoptées pour les constantes; pour atteindre ce but, force est d'avoir recours à une modification plus considérable.

Voici, à ce qu'il me semble, la principale cause de ces désaccords. M. Van der Waals a admis, comme une chose évidente d'elle-même, que l'attraction mutuelle des molécules est indépendante de la température et est une fonction du volume seul. D'après cela, lorsqu'on chauffe une certaine masse de gaz sous volume constant, les attractions des molécules ne changeraient pas. Il en serait certainement ainsi si le mouvement des molécules gazeuses à une basse température ne différait de leur mouvement à une température plus élevée que par une valeur différente de la force vive moyenne de ce mouvement, toutes les autres particularités du mouvement, telles que les trajectoires des molécules et les valeurs relatives de la vitesse aux divers points de ces trajectoires restant les mêmes. Mais il n'est pas permis, je crois, de supposer une telle permanence de la nature du mouvement, que lorsqu'on se borne à considérer cet état gazeux idéal que nous nommons l'état de *gaz parfait*. Lorsqu'il s'agit d'étudier les

écarts qu'un gaz présente par rapport à l'état gazeux parfait, il me semble que cette hypothèse n'est plus admissible.

Je ne veux pas ici donner une théorie précise des changements qu'éprouve le mouvement des molécules lorsqu'un gaz s'écarte de l'état parfait : je me permettrai seulement d'indiquer une espèce de modification comme pouvant se produire. Pour que le corps soit à l'état gazeux parfait, il faut admettre que deux molécules qui se rencontrent se séparent de nouveau l'une de l'autre aussitôt après le choc.

Supposons maintenant que, par la compression, ce gaz passe à l'état liquide; les choses se passent alors d'une manière toute différente ; en général, les molécules sont liées l'une à l'autre par leurs attractions mutuelles, et ce n'est qu'à titre exceptionnel, par l'effet d'un concours particulièrement favorable dans les phases des mouvements vibratoires, que certaines molécules peuvent s'écarter du reste de la masse. Entre ces deux états extrêmes, on peut fort bien concevoir un état intermédiaire; en règle générale, dans ce dernier état, deux molécules s'écartent l'une de l'autre lorsqu'elles se sont choquées; mais il arrive cependant que deux molécules, au lieu de se séparer après le choc, oscillent l'une autour de l'autre et éprouvent un mouvement de translation commun, jusqu'à ce qu'une nouvelle modification de leur mouvement, produite par des chocs ultérieurs, permette à ces deux molécules de se séparer derechef. Le nombre des couples de molécules ainsi liées l'une à l'autre serait d'autant plus grand que la température serait plus basse et que, par conséquent, la force vive moyenne du mouvement serait plus faible ; par suite d'un abaissement encore plus considérable de la température, il pourrait se présenter des cas où les molécules seraient liées ensemble non plus seulement deux par deux, mais en plus grand nombre, et où des groupes entiers de

molécules seraient animés d'un mouvement de translation commun.

Lorsque les choses se passent de la sorte, la force vive moyenne des attractions mutuelles des molécules doit croître par le fait même; en effet, les molécules qui demeurent unies, étant beaucoup plus voisines les unes des autres, s'attirent mutuellement avec une énergie beaucoup plus grande. *On ne peut donc pas regarder la quantité qui, dans les formules, représente l'attraction mutuelle des molécules comme une quantité indépendante de la température : on doit supposer qu'elle augmente lorsque la température diminue.*

Van der Waals a en outre déduit de considérations théoriques une conclusion déjà exprimée dans leurs formules par d'autres auteurs; cette conclusion est la suivante : la diminution qu'éprouve la pression par le fait des attractions mutuelles des molécules (diminution dont nous avons déjà parlé) est inversement proportionnelle au carré du volume spécifique. On peut regarder cette conclusion comme approximativement exacte pour des volumes spécifiques considérables; mais il est impossible de lui accorder une valeur générale et absolue; il est au contraire permis de supposer qu'elle s'éloigne d'autant plus de la vérité que le volume spécifique est plus petit.

J'ai cherché à mon tour à exprimer p au moyen d'une équation qui conservât des formules antérieures tout ce que celles-ci me paraissaient contenir d'exact, mais qui tînt compte cependant des diverses circonstances qui sont capables d'y introduire des modifications, et que j'ai indiquées plus haut. Cette formule devait présenter la plus grande simplicité possible, et concorder d'une manière satisfaisante avec les observations tant anciennes que nouvelles d'Andrews, ainsi qu'avec les observations d'autre provenance. Or, une particularité fâcheuse oppose de très grandes difficultés à l'accomplissement de cette tâche.

En effet, comme on a déjà pu le voir en considérant les équations (2), (3), (4) et (5), après les avoir résolues par rapport à p, l'expression de p jouit de la propriété suivante : cette expression est la différence de deux quantités, et chacune de ces quantités peut prendre des valeurs bien supérieures à celles que la pression p peut elle même atteindre. De là les conséquences suivantes : des erreurs qui n'ont qu'une faible importance en comparaison de chacune de ces deux quantités peuvent produire entre les valeurs de p qui résultent de l'expérience et celles qui résultent du calcul des écarts très considérables par rapport à la valeur de p. Par conséquent, on doit déterminer chacune de ces deux quantités avec une précision aussi grande que possible.

L'expression à laquelle je suis parvenu à la forme suivante :

$$(7) \qquad p = R\frac{T}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2};$$

dans cette expression, R, c, α et β sont des constantes.

Voici les valeurs que l'on doit attribuer à ces constantes dans le cas de l'acide carbonique, en prenant, comme ci-dessus, pour unité de pression la pression d'une atmosphère, et pour unité de volume le volume qu'occupe l'acide carbonique sous la pression d'une atmosphère et à la température de la glace fondante :

$$(8) \qquad \begin{cases} R = \dfrac{1,00682}{T_0} = 0,003688, \\ c = 2,0935, \\ \alpha = 0,000843, \\ \beta = 0,000977. \end{cases}$$

Si l'on choisit au contraire pour unité de pression la pression d'un kilogramme par mètre carré de surface, et pour unité de volume le volume d'un mètre cube ; si, en

outre, la masse considérée d'acide carbonique pèse 1^{kg}, on doit attribuer aux constantes les valeurs suivantes :

$$
(9)\qquad \left\{
\begin{aligned}
R &= 19.273,\\
c &= 5553,\\
\alpha &= 0{,}000426,\\
\beta &= 0{,}000494.
\end{aligned}
\right.
$$

Il s'agit maintenant d'essayer cette formule et de voir si elle est d'accord avec l'expérience. Pour faire cette comparaison, j'ai choisi les trois nouvelles séries d'observations d'Andrews, qui se rapportent aux températures de 6°,5, 64° et 100°, et trois de ses anciennes séries : celles qui se rapportent aux températures de 13°,1, 31°,1 et 48°,1. Parmi les volumes qui figurent dans chacune de ces séries, j'en ai considéré un certain nombre ; je les ai choisis de manière à partager l'intervalle qui comprend les observations en parties aussi égales que possibles. Remarquons à ce sujet qu'Andrews n'a pas exprimé les volumes de telle sorte que tous les nombres soient rapportés à une seule et même unité fondamentale; pour chaque température, il a pris pour unité le volume qu'occupe l'acide carbonique à *cette température*, sous la pression d'une atmosphère. C'est le volume ainsi exprimé qu'il a représenté par ε. Au contraire, le volume que nous avons désigné par v est rapporté au volume occupé par l'acide carbonique à *la température de la glace fondante*, sous la pression d'une atmosphère; ce volume est pris pour unité fondamentale. Pour déduire le volume v de celui qu'a donné M. Andrews, il faut connaître le coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous la pression d'une atmosphère. M. Regnault a trouvé pour ce coefficient la valeur 0,00371 ; c'est de cette valeur que nous avons fait usage.

On introduit dans la formule les valeurs de v ainsi déterminées en même temps que les températures qui leur correspondent ; on déduit alors de cette formule les valeur

à 100°, de nouveau positive. Un changement de signe aussi fréquent semble indiquer qu'il faut chercher la source des écarts non pas dans la formule, mais plutôt dans les erreurs d'observation. Dans le cas qui nous occupe, on peut parfaitement concevoir qu'il s'introduise de pareilles erreurs même dans une observation faite avec le plus grand soin. Le volume de l'acide carbonique très comprimé se mesure dans les tubes capillaires. Supposons maintenant que ce volume soit quatre ou cinq cents fois inférieur à sa valeur initiale; dans les lectures, il peut se glisser aisément des erreurs qui, bien que très petites en valeur absolue, ne laisseront pas cependant d'être relativement assez grandes pour occasionner dans la valeur de p, déduite de la formule (valeur qui varie très rapidement avec v pour de petites valeurs de v), des écarts du même ordre de grandeur que ceux qui figurent dans les tableaux.

En outre, le manomètre à air comprimé qui sert à évaluer la pression consiste en un tube capillaire; pour les pressions les plus considérables atteintes dans les expériences, l'air occupe des volumes si petits que la moindre erreur d'observation doit influer puissamment sur la valeur de la pression déduite des observations.

Remarquons ensuite que, pour déduire la pression des indications du manomètre à air comprimé, Andrews est parti de la supposition que l'air obéissait à la loi de Mariotte jusqu'aux plus hautes pressions employées dans ses recherches; ces pressions s'élèvent au delà de 200^{atm}. On sait qu'il n'en est pas ainsi et que l'air s'écarte déjà très notablement de cette loi sous de telles pressions. J'ai cherché tout d'abord à corriger les pressions déduites des indications du manomètre à air comprimé, au moyen des observations de Cailletet et d'Amagat sur la compression de l'azote. Mais j'ai trouvé que les résultats des expériences de ces deux observateurs ne présentaient pas entre eux un accord assez grand pour qu'on pût les

employer avec une certitude suffisante à cette correction. Aussi y ai-je renoncé, et ai-je simplement fait figurer dans les tableaux les pressions données par Andrews.

Enfin je signalerai encore une distinction particulière qui se manifeste parmi les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées de p. Dans les anciennes séries d'observations, presque toutes les différences sont positives; dans les nouvelles, elles sont presque toutes négatives. Cette distinction indique encore que la cause de ces différences se trouve plutôt dans les circonstances qui influent sur les observations que dans la formule elle-même.

C'est pour ces raisons que l'on ne peut connaître les plus considérables des valeurs observées de p qu'avec une certaine incertitude qui leur est inhérente; on ne peut donc en déduire des conséquences trop rigoureuses en ce qui concerne l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs observées de p. Voilà pourquoi j'ai renoncé à faire subir à la formule la modification indiquée plus haut, qui avait pour effet d'en augmenter la complication; voilà pourquoi je suis revenu à la forme simple que j'avais tout d'abord adoptée; cette forme me semble préférable non seulement au point de vue pratique, mais encore au point de vue théorique.

Par des calculs assez pénibles, je suis parvenu à déterminer les constantes qui figurent dans la formule de telle sorte que les valeurs de p, déduites de cette formule, présentent un accord aussi satisfaisant que possible avec les résultats des observations tant anciennes que nouvelles d'Andrews, et que les différences qui subsistent pour les fortes densités de l'acide carbonique soient, au hasard, aussi bien négatives que positives. Ces valeurs des constantes conduisent aussi à un accord très satisfaisant avec les observations de Regnault qui, en ce qui concerne la compressibilité de l'acide carbonique, sont loin d'avoir une

aussi grande étendue que celles d'Andrews. Je crois donc que ces valeurs des constantes répondent avec une exactitude suffisante aux données expérimentales qui sont actuellement en notre possession ; ces données sont plus complètes pour l'acide carbonique que pour tout autre gaz.

Quant aux autres gaz, on peut, dans ma manière de voir, leur appliquer aussi l'équation générale (7); mais, naturellement, on devra déterminer les valeurs particulières des constantes pour chaque gaz.

Nous joindrons à ce qui précède la discussion d'une question qui s'impose lorsque l'on considère les courbes données par Andrews et complétées par James Thomson.

Supposons que l'on comprime un gaz à une température inférieure au point critique ; lorsqu'on sera parvenu à un certain volume, la condensation se produira : dans l'état que prend alors le système, une partie du corps est liquide, l'autre est gazeuse. Aussi longtemps que dure ce phénomène accompagné d'une diminution de volume, la pression reste constante, la partie correspondante de la courbe isothermique des pressions est une ligne droite. Outre cette ligne droite, on peut encore concevoir, à l'exemple de James Thomson, comme on l'a dit plus haut, une autre courbe isothermique des pressions; cette dernière représente les pressions qui correspondraient à la même variation de volume, si cette variation se produisait de telle sorte que la masse du corps reste constamment homogène dans toutes ses parties. Ce mode de variation du volume ne se présente pas dans la réalité, parce qu'une partie des états d'équilibre qui y figurent manque de stabilité; mais, toutefois, on peut le regarder comme possible théoriquement; en réalité, cette dernière courbe de pressions représente les pressions évaluées d'après notre formule.

On peut se demander maintenant dans quelle position se trouvent l'une par rapport à l'autre cette courbe théorique des pressions et la ligne droite horizontale qui lui correspond en réalité.

James Thomson ne s'est pas prononcé sur ce sujet. Il a seulement ajouté aux courbes d'Andrews (reproduites dans la *fig.* 1), qui se rapportent aux températures de 13°,1 et de 31°,5, les tracés en lignes ponctuées de segments curvilignes. La destination de ces tracés est probablement de donner une représentation approximative de l'aspect et de la position de ces segments curvilignes. Mais il est impossible de regarder cette forme comme vraiment exacte.

Dans la première édition de son ouvrage : *Theory of Heat*, p. 125, Maxwell pénètre plus avant dans le sujet. Concevons que l'on donne une des lignes isothermiques des pressions, à tracé continu : celle, par exemple, qui correspond à la température de 13°, 1 ; menons à différentes hauteurs une transversale rectiligne horizontale. Chaque fois, la ligne se terminera en deux points *a* et *e*. La différence entre les valeurs que possède l'énergie du corps pour les états qui correspondent à ces deux points a une grandeur différente pour chacune des positions différentes de la ligne droite ; d'après Maxwell, la position que cette ligne occupe réellement est celle pour laquelle cette différence est un maximum. Mais, dans la quatrième édition de son Traité, il a modifié ce passage et laisse indéterminée la position de la ligne droite. D'après cela, il est juste de supposer que Maxwell a renoncé ultérieurement à sa première manière de voir sur ce point.

A la page 121 de son ouvrage par nous cité, Van der Waals dit : « Je n'ai pas réussi à trouver, parmi les propriétés de la vapeur saturée, un caractère qui permît de fixer la hauteur à laquelle la transversale rectiligne doit couper l'isothermique. »

On est autorisé d'après cela à regarder comme non encore résolue la question suivante : Quelle est, par rapport à la ligne isothermique des pressions, la position de la ligne horizontale qui donne la tension de vapeur saturée? Je me permettrai de communiquer ici la réponse à cette question, réponse qui s'est présentée à mon esprit pendant que j'étudiais ce sujet.

Si l'on considère la courbe des pressions pour 13°,1, telle qu'elle a été tracée par Andrews et complétée par J. Thomson, on voit qu'elle est simple de m jusqu'à a et de e jusqu'à n, tandis qu'elle est double entre a et e. Entre les deux états du corps qui correspondent aux points a et e (pour plus de brièveté nous les nommerons les états a et e) se trouvent deux chemins distincts par lesquels le corps peut passer de l'un de ces états à l'autre. Sur chacun de ces chemins, le passage peut s'effectuer aussi bien dans la direction de a vers e que dans la direction de e vers a, et cela dans des circonstances identiques. Les transformations qui correspondent à ces deux trajets doivent être l'une et l'autre considérées comme réversibles.

Concevons maintenant que le corps passe de l'état a à l'état e par le trajet que représente la courbe $abcde$, puis qu'il revienne de l'état e à l'état a par le trajet que représente la droite ea; nous avons un cycle fermé réversible. Si l'on désigne par dQ un des éléments des quantités de chaleur positives ou négatives que cède l'extérieur, tout le long du parcours du cycle, au corps qui subit les transformations, on aura l'équation bien connue

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Dans le cas considéré, la température T est constante; toutes les lignes qui représentent graphiquement le cycle sont des lignes isothermiques correspondant à la même

température; l'équation se simplifie donc et devient

$$\int dQ = 0.$$

Les quantités de chaleur positives communiquées au corps et les quantités de chaleur négatives cédées par lui doivent se compenser mutuellement.

Il suit de là que le travail extérieur positif effectué sur le parcours du cycle doit être également compensé par le travail extérieur négatif. A chacune des deux parties du cycle correspond une différence entre le travail positif et le travail négatif; ces deux différences sont représentées par les aires que l'on voit sur la figure; l'aire *edce*, qui se trouve au-dessus de la droite, représente une différence positive; l'aire *abca*, qui se trouve au-dessous de la droite, représente une différence négative; pour que le travail total soit nul, ces deux aires doivent être *égales entre elles*. Lorsque la courbe théorique des pressions, qui correspond au cas où le système est constamment homogène, est donnée, cette propriété détermine également la position de la ligne droite horizontale qui correspond réellement au phénomène de la vaporisation et de la condensation.

On peut énoncer de la manière suivante, sous forme de théorème, les considérations qui précèdent : *La tension de vapeur saturée a une valeur telle que le travail extérieur effectué dans la vaporisation soit égal à celui qui serait effectué si le corps subissait la même variation de volume en demeurant homogène.* On peut énoncer un peu plus brièvement ce théorème en disant : *La tension de vapeur saturée est égale à la valeur moyenne des pressions par lesquelles passerait le corps s'il subissait, en restant homogène, une variation de volume correspondant à la vaporisation complète.*

La courbe tracée entre *a* et *e* par J. Thomson pour la

température de 13°,1 ne vérifie pas cette condition, car l'inégalité des aires des deux figures *abca* et *cdec* qu'elle forme avec la figure droite horizontale est évidente au premier coup d'œil. Afin de voir la forme prise par la courbe lorsqu'on applique l'équation (7) au calcul de la pression, j'ai calculé les valeurs de p qui correspondent à autant de valeurs de v comprises entre a et e qu'il est nécessaire pour juger de la marche de la courbe. On a réuni dans le tableau suivant les valeurs de p ainsi calculées avec celles qui avaient déjà été inscrites dans le deuxième tableau; ces dernières se rapportent à quelques valeurs de v extérieures à l'intervalle *ae*.

v....	0,013768	0,013037	0,012	0,011	0,010	0,009	0,008
p....	47,98	49,27	51,12	52,82	54,50	55,84	56,63

v...	0,007	0,006	0,005	0,004	0,00350	0,00325
p...	56,38	54,28	49,00	38,83	32,05	28,83

v...	0,00300	0,00285	0,00275	0,00250	0,0021828	0,0020532
p...	26,53	26,11	26,52	31,52	54,66	74,96

A l'aide de ces valeurs, on obtient une courbe dont la forme est donnée par la *fig.* 2 de la page 365. Cette courbe remplit avec une exactitude suffisante la condition dont nous venons de parler.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU GAZ HYPOAZOTIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET OGIER.

L'étude de la chaleur spécifique du gaz hypoazotique et celle de ses variations avec la température sont d'un haut intérêt, comme fournissant la mesure des travaux moléculaires qui amènent ce gaz, depuis la densité théo-

rique qu'il possède vers 150° et au-dessus ($AzO^4 = 46^{gr}$), jusqu'à une densité presque double, qu'il présente vers 27°. On sait, en effet, que telles sont les variations de la densité du gaz hypoazotique, d'après les expériences de MM. Playfair et Wanklyn (1861), faites en présence de l'azote, celles de M. Muller (1862), et surtout celles de MM. Deville et Troost, qui ont mesuré en 1867, avec un soin tout particulier, le coefficient de dilatation de ce gaz entre 27° et 183° (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 237).

Peut-être la mesure des chaleurs spécifiques permettra-t-elle de discuter d'une façon plus complète les hypothèses faites sur la cause véritable de ces changements, attribués, par MM. Playfair et Wanklyn, Nauman et Salet (ce dernier d'après ses expériences sur la coloration de la vapeur nitreuse à diverses températures; *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 188; 1868), à la transformation graduelle d'un composé dimère, Az^2O^8, existant à basse température, en son monomère, AzO^4, existant à une température plus haute. Ces deux composés sont supposés obéir tout deux séparément aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac; mais le nombre des molécules doublerait, par suite de la transformation.

D'autres chimistes, au contraire, pour expliquer le travail exceptionnel qui se traduit par la variation anormale des densités, invoquent simplement les travaux intérieurs des gaz, travaux beaucoup plus sensibles dans certains corps, tels que le gaz hypoazotique, l'acide acétique, etc., que dans les autres. Ces travaux s'exerceraient, soit entre des molécules différentes, soit dans l'intérieur de chaque molécule, mais sans changer le nombre même des molécules.

Nous avons mesuré la chaleur totale cédée par le gaz hypoazotique à un calorimètre, chauffé préalablement vers 28° à 30°. Le gaz lui-même était porté à des températures graduellement croissantes, par intervalles successifs de 40° à 50° environ, depuis 30° jusqu'à 300°.

Les appareils étaient les mêmes, en principe, que ceux de Regnault, c'est-à-dire constitués par deux serpentins : l'un placé dans une étuve destinée à porter le gaz à une température déterminée ; l'autre dans un calorimètre où le gaz abandonne la chaleur acquise. Seulement les deux serpentins employés pour le gaz hypoazotique, tant dans l'étuve que dans le calorimètre, renfermaient un nombre de spires beaucoup plus considérable, et ils étaient adaptés avec une chambre de condensation, le tout afin d'assurer l'identité de la température du gaz avec celle de l'étuve.

Le serpentin contenu dans le calorimètre était formé de 14 spires, présentant un développement total de $2^{m},408$.

L'autre serpentin, celui que contenait l'étuve, était formé de 12 spires, avec un développement total de $2^{m},820$.

L'identité entre la température du gaz et celle de l'étuve était rendue plus assurée, en échauffant à l'avance le tube qui amenait la vapeur dans l'étuve, de façon à y empêcher toute condensation. A cet effet, on l'entourait d'une sorte de cheminée métallique, dans laquelle circulaient les gaz chauds, produits par la combustion d'un petit bec de gaz (*voir* la figure de la p. 386).

La matière même des serpentins employés pour le gaz hypoazotique était constituée par du verre très mince, dans le but d'éviter la réaction des métaux sur la vapeur nitreuse. La transparence du verre permet de s'assurer que l'acide hypoazotique conserve exactement l'état gazeux dans l'intérieur du calorimètre.

Tous les tubes et serpentins étaient rodés à l'émeri et assemblés par frottement.

Le passage de la vapeur, de l'étuve dans le serpentin, se faisait, comme à l'ordinaire, au moyen de deux cônes creux, opposés par la pointe, et dans lesquels les tubes étaient entourés de liège et d'autres matières non conductrices. L'assemblage de ces deux cônes est des plus délicat, en

raison du suintement de l'huile de l'étuve; mais il peut être rendu parfait à l'aide de luts appropriés.

La dilatation inégale du verre et des métaux expose à des ruptures assez fréquentes, dans les expériences faites sur le gaz hypoazotique. Au contraire, cet accident n'a pas lieu avec les serpentins de platine employés pour l'acide acétique, comme il sera dit dans le Mémoire suivant.

L'acide hypoazotique avait été préparé en grande quantité, au moyen de l'azotate de plomb fortement desséché, et on l'avait rectifié avec soin et à deux reprises, de façon à écarter toute trace de composé plus fixe, pouvant résulter de l'action de l'humidité atmosphérique pendant les manipulations. Le corps était ainsi amené à l'état d'acide cristallisable. On le conservait dans des ballons scellés à la lampe.

Au moment d'opérer, on l'introduisait dans une petite cornue, bouchée à l'émeri, et assemblée par rodage au premier serpentin (étuve).

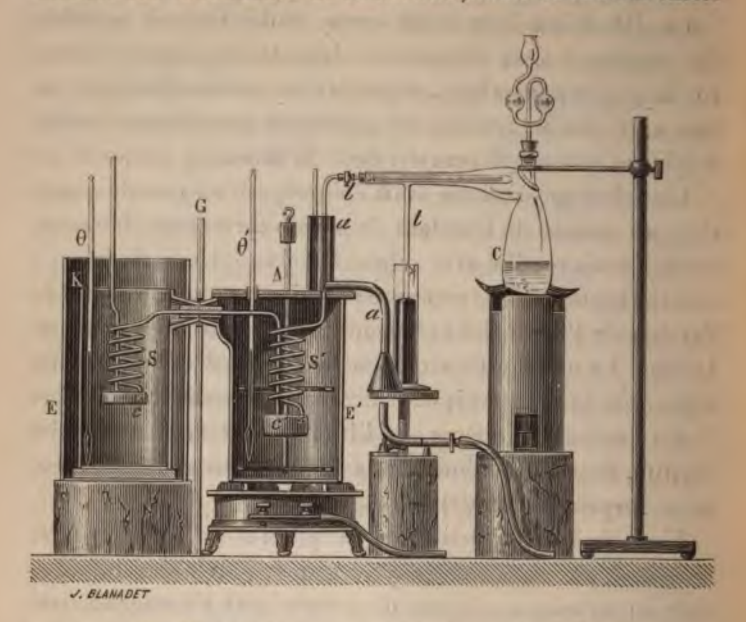
L'extrémité du deuxième serpentin (calorimètre) se terminait par un réservoir cylindrique, d'où le gaz était conduit au dehors au moyen d'un tube, qui s'engageait très librement et sans frottement dans un ballon, entouré lui-même d'un mélange réfrigérant, au sein duquel le gaz se condensait sous la pression atmosphérique.

La quantité d'acide sur laquelle portait chaque expérience a été prise voisine de 20^{gr} à 25^{gr}.

Ce poids était mesuré par la pesée de la cornue, avant et après chaque expérience, l'appareil ayant été préalablement rempli de gaz hypoazotique. On a vérifié à plusieurs reprises le chiffre obtenu, en pesant, d'autre part, le ballon condensateur, ce qui est moins exact. Cependant les résultats concordent à $0^{gr},1$ près.

Le dessin ci-contre représente l'appareil en activité. Ce dessin reproduit plus spécialement les détails relatifs à l'acide acétique. Cependant nous le donnons ici comme commun aux deux matières, sauf à signaler les différences.

C est la cornue renfermant l'acide. On a figuré un tube à boule sur la tubulure de la cornue; mais ce tube n'existe



que pour l'acide acétique, aussi bien que le système *t* destiné à servir de protection contre un excès de pression. Pour l'acide hypoazotique, on se borne à fermer la cornue avec un bouchon rodé à l'émeri.

E' est l'étuve à huile, dans laquelle on porte le gaz à une température déterminée. C'est un bain d'huile, de 2^{lit} environ, entouré d'une double enceinte métallique, pour le préserver des courants d'air, et chauffé par le fond, à l'aide d'une lampe à gaz convenablement réglée. Un agitateur A mélange les couches d'huile et un thermomètre à mercure θ', soigneusement étudié, donne les températures à $\frac{1}{20}$ de degré près.

Ces températures ont été rapportées dans nos calculs à celles du thermomètre à air. Elles ont varié depuis la température ordinaire jusqu'à 294°.

Nous n'avons pu aller plus haut, à cause de la difficulté de maintenir étanches les joints de sortie du serpentin. A de hautes températures, tous les luts et mastics finissent par laisser suinter l'huile et celle-ci coule le long du vase et s'enflamme par partie au contact du feu de la lampe. Vers 300°, ce n'est que par une surveillance continuelle et fort incommode que l'on réussit à éviter l'inflammation générale du bain d'huile. L'odeur et les gaz dégagés en rendent d'ailleurs le voisinage très pénible pour l'observateur.

La température de l'étuve était maintenue aussi constante que possible, en réglant la lampe. Cependant une constance absolue étant à peu près impossible, on a pris dans chaque expérience la moyenne entre les températures initiale et finale : celles-ci diffèrent au plus de 1°, la marche ayant été régulière dans l'intervalle, et la durée de chaque expérience ne dépassant pas quatre à cinq minutes.

On fait bouillir le liquide de la cornue : l'acide hypoazotique, après avoir traversé une double tubulure concentrique, soudée à la lampe, descend par un tube vertical dans un réservoir cylindrique allongé, contenu au centre de l'étuve et qui se termine à sa partie inférieure par un serpentin de verre. Celui-ci est formé de douze spires et présente un développement total en longueur de $2^m,820$, comme il a été dit plus haut.

Avec l'acide acétique, le serpentin S′ est en platine; il a six spires offrant un développement total de $0^m,846$; il est de même précédé par une chambre de platine *c*′, située à la partie inférieure de l'étuve : la vapeur y subit un premier échauffement.

Dans tous les cas, on a pris soin d'ailleurs, comme il a déjà été dit, de surchauffer à l'avance la vapeur, en évitant surtout qu'elle ne coule en gouttes liquides dans le serpentin, ce qui laisserait des doutes sur sa température. La petite cheminée métallique, à circulation de gaz chauds, destinée à produire ce résultat, est figurée en *aa*.

La figure montre également comment l'extrémité supérieure du serpentin s'engage dans un prolongement conique de l'étuve, joint avec un prolongement analogue du calorimètre, dans lequel est logée l'extrémité d'un serpentin de verre (ou de platine) S, analogue, rodé à l'émeri dans le premier. Le tout est entouré de corps mauvais conducteurs et réduit d'ailleurs à la longueur minima, qui soit compatible avec l'assemblage lui-même.

Un double écran de carton mince C sépare l'étuve du calorimètre, afin d'empêcher celui-ci de s'échauffer par rayonnement.

Le calorimètre est en laiton, avec double enceinte E; il renferme 1^{lit} à $1^{lit},5$ d'eau. Il est porté à l'avance à une température voisine de 30°. On opère d'ailleurs dans une chambre maintenue elle-même vers cette température, ou plutôt un peu au-dessous.

Ces précautions sont nécessaires avec l'acide hypoazotique, parce que ce corps doit conserver l'état gazeux dans le calorimètre, étant condensé seulement après en être sorti. Elles n'ont pas eu besoin d'être prises avec l'acide acétique, qui se condense au contraire en nature dans le calorimètre au sein d'un réservoir de platine *c*, et après avoir traversé un serpentin du même métal, formé de cinq spires et offrant $0^{m},625$ de développement.

Le refroidissement résultant de l'excès de température du calorimètre sur la chambre dans laquelle on travaillait était compensé par le réchauffement du calorimètre; réchauffement dû au voisinage de l'étuve, malgré les écrans de carton interposés, ainsi qu'à la conductibilité des jonctions entre les deux serpentins.

On s'arrangeait par tâtonnement, de façon à rendre la compensation presque exacte et à réduire dès lors la correction du refroidissement à une valeur très petite. La correction était faite d'ailleurs par nos méthodes ordinaires.

Un agitateur, mû par un petit moteur électrodynamique,

mélangeait continuellement les couches de l'eau du calorimètre.

On prolongeait la distillation et le passage de la vapeur jusqu'à ce que l'élévation finale de température de l'eau du calorimètre atteignît de 2° à 4°.

Voici le Tableau des données de nos expériences :

P est le poids de l'acide hypoazotique.
Q, la quantité totale de chaleur cédée au calorimètre.
t_1, la température finale, celle du calorimètre.
t_2, la température initiale, celle de l'étuve.
$\Delta t = t_2 - t_1$.
K est la chaleur spécifique à pression constante, rapportée à l'unité de poids, et prise entre deux limites de température.
C, la chaleur spécifique moléculaire à pression constante, c'est-à-dire rapportée à $46^{gr} = AzO^4$, et prise entre les mêmes limites de température.

Les expériences ont été groupées deux à deux, au voisinage des températures 66°, 100°, 150°, 200°, 250°, 290°, températures choisies à des intervalles successifs voisins de 50° sur l'échelle thermométrique.

	P.	Q.	t_1.	t_2.	Δt.	K.	C.
	gr	cal	o	o	o		
)…	24,12……	1610,2	26,8	67,6	40,8	1,63	74,9
	22,41……	1433,8	26,3	65,8	39,5	1,62	74,5
	30,09……	3114,1	29,9	103,7	73,8	1,397	64,2
)…	25,43……	2835,7	26,9	101,7	74,8	1,49	68,5
	27,63……	3237,8	26,2	107,0	80,8	1,44	66,2
)…	25,24……	3419,3	28,4	152,1	123,7	1,095	50,4
	21,36……	2903,7	29,4	149,1	119,7	1,136	52,2
)…	21,16……	3093,5	28,6	199,0	170,4	0,857	39,4
	19,74……	2856,3	29,5	198,1	168,6	0,859	39,5
)…	21,45……	3382,25	28,3	250,5	222,2	0,709	32,6
	28,88……	4419,8	30,1	255,7	225,6	0,678	31,2
)…	13,84……	2448,5	27,1	285,3	258,2	0,685	31,5
	16,66……	2718,25	28,1	293,7	265,6	0,614	28,2

Nous signalerons encore les deux expériences suivantes, exécutées comme contrôle, en opérant avec le calorimètre pris à une température plus basse, mais en présence d'un certain volume d'air sec, introduit à l'entrée du calorimètre par un tube latéral, volume suffisant pour empêcher toute condensation :

23,88 gr	2884,2 cal	21,2°	104,45°	83,3°	1,45	66,7
23,145	2656,0	22,5	103,3	80,8	1,42	65,3

La chaleur spécifique déduite de ce couple, soit 66,0, ne s'écarte pas sensiblement de la chaleur spécifique moyenne du couple (2), relative à des limites très voisines, mais obtenue sans introduction d'air, soit 66,3. D'où l'on peut conclure avec certitude que, dans les expériences du couple (2), il n'y a pas eu condensation d'acide hypoazotique liquide.

Les données précédentes permettent d'établir la loi de variation de la chaleur spécifique de l'acide hypoazotique avec la température. A cet effet, nous envisagerons d'abord chaque couple d'expériences et nous en tirerons la moyenne : nous donnerons seulement, pour simplifier, les intervalles de température et les chaleurs moyennes correspondantes :

	t_1.	t_2.	Δt.	C.
(1)......	26,5°	66,7°	40,2°	74,7
(2)......	27,7	103,1	75,4	66,3
(3)......	28,9	150,6	121,7	51,3
(4)......	198,5	29,0	169,5	39,45
(5)......	253,1	29,2	223,9	31,9
(6)......	289,5	27,6	261,9	29,8

Ces valeurs étant admises, nous calculerons les quantités totales de chaleur abandonnées par le gaz hypoazotique, depuis chacune des températures limites jusqu'à une température initiale supposée identique, soit 27°.

Intervalle $t_2 - t_1$.	Chaleur totale.	Chaleur spécifique moyenne. Pour l'unité de poids.	Pour le poids moléculaire (46gr).
27°-67°..	2988,0 cal	1,625	74,7
27-103....	5038,8	1,44	66,3
27-150...	6309,9	1,115	51,3
27-198 ..	6746,0	0,858	39,45
27-253...	7209,4	0,693	31,9
27-280....	7803,6	0,65	29,8

Pour donner un terme de comparaison, nous ferons observer que la somme des chaleurs spécifiques des éléments du gaz hypoazotique, c'est-à-dire de l'azote et de l'oxygène, $Az + O^4$, est égale à

$$3,41 + 6,95 = 10,36.$$

D'ailleurs cette somme est indépendante de la température, au moins jusqu'à 200° (Regnault).

Les chiffres observés pour le gaz hypoazotique sont énormes, et d'un ordre de grandeur exceptionnel parmi les gaz composés. Les chlorures d'arsenic (chaleur spécifique = 20,3 entre 150° et 200°, au lieu de 13,6 calculé d'après la moyenne des éléments), de phosphore, de silicium, d'étain (24,8 au lieu de 17,2), pourraient seuls en être rapprochés, quoique avec des écarts bien moindres.

Mais les chaleurs spécifiques moyennes du gaz hypoazotique donnent lieu à une remarque plus inattendue : elles vont en décroissant avec la température, contrairement à ce qui arrive pour tous les gaz composés connus jusqu'ici.

En effet, les chaleurs spécifiques des gaz formés sans condensation, tels que l'oxyde de carbone, ne varient pas entre 0° et 200° ; au contraire, celles des gaz formés avec condensation croissent dans tous les cas connus. Par exemple, avec tous les gaz formés suivant les mêmes rap-

ports de volume et de condensation ($1^{vol} + 2^{vol} = 2^{vol}$) que le gaz hypoazotique, on a les valeurs suivantes pour les chaleurs spécifiques moléculaires élémentaires, à la température t (¹) :

Az^2O^2.......	$8,76 + 0,0055t$	(Regnault).
C^2O^4........	$8,23 + 0,0117t$	»

M. Wiedemann a donné des chiffres voisins.

La variation est même plus rapide pour les gaz carbonés, tels que :

Éther bromhydrique, C^4H^5Br.	$14,76 + 0,0388t$	(Wiedemann)
Éther acétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.	$24,1 + 0,0765t$	»
Benzine, $C^{12}H^6$.............	$17,45 + 0,0798t$	»

Au contraire, les chaleurs spécifiques moyennes du gaz hypoazotique décroissent rapidement. Si on les représente par une construction graphique, en prenant pour abscisses les températures, on trouve de 27° à 200° une ligne sensiblement droite ; puis de 200° à 300° une courbe, dont la tangente se rapproche rapidement d'une ligne parallèle à l'axe des abscisses.

Pour préciser davantage, calculons d'après nos expériences les quantités totales de chaleur et les chaleurs spécifiques moyennes, pour des intervalles de températures de plus en plus élevées.

Intervalle.	Chaleur totale.	Chaleur spécifique moléculaire moyenne.
67-27 (40°)........	2988	74,7
103-67 (36°)........	2050,8	57,0
150-103 (47°)........	1271,1	27,0
198-150 (48°)........	436,1	9,1
253-198 (55°).......	463,4	8,9
289-253 (36°)........	594,2	12,9

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 434.

On voit ici la chaleur spécifique moyenne suivre une marche singulière. Elle décroît d'abord jusque vers 150°[1]. De 150° à 250° sa valeur est sensiblement constante; puis elle commence à croître, en suivant une marche analogue à celle des gaz formés suivant les mêmes rapports de volume, tels que le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, etc. Les valeurs numériques mêmes, à partir de 150°, ne sont pas fort différentes des gaz de cet ordre.

En effet, on a (*Essai de Mécanique chimique, loco citato*) pour :

H^2O^2.......	8,65	
H^2S^2........	8,25	
Az^2O^2.......	8,76 vers 0°;	9,94 entre 0° et 200°
C^2O^4........	8,2 vers 0°;	9,5 entre 0° et 200°

Il paraît donc que le gaz hypoazotique rentre dans la règle au-dessus de 150°, c'est-à-dire à partir de la température à laquelle sa densité devient normale; tandis qu'au-dessous de ce point son échauffement absorbe des quantités de chaleur beaucoup plus considérables.

En d'autres termes, la chaleur absorbée par le gaz hypoazotique, depuis 27° jusqu'à 150°, représente la somme de deux effets : l'un répondant à la chaleur que le gaz absorberait s'il ne changeait pas d'état moléculaire; l'autre répondant à ce changement même.

Il s'agit maintenant d'évaluer la chaleur spécifique élémentaire du gaz hypoazotique à toute température; c'est-à-dire d'évaluer le rapport limite $\frac{dQ}{dt}$ entre la chaleur absorbée par ce gaz et la variation de température correspondante.

Or, la courbe qui exprime les chaleurs spécifiques moyennes se compose de deux parties, l'une sensiblement

[1] Entre 103° et 198°, sa valeur moyenne serait 17,9; mais cette valeur résulte d'une compensation.

rectiligne, répondant à l'intervalle pendant lequel s'opère la transformation spéciale de la vapeur; l'autre, d'une forme plus compliquée, correspond à des températures plus hautes.

On peut exprimer sensiblement la première partie de la courbe par une formule linéaire, telle que

$$95,1 - 0,28t,$$

dans laquelle t représente la température la plus élevée, comptée depuis 0°. Cette formule exprime les chiffres observés de 27° à 200° avec une grande exactitude; mais elle devient tout à fait inapplicable au delà.

Entre 198° et 253°, l'expérience a donné pour la chaleur spécifique moléculaire moyenne...........	+ 8,43
Entre 198° et 289°, l'expérience a donné pour la chaleur spécifique moléculaire moyenne...........	+ 11,62

On tire de là une seconde formule empirique, applicable entre 200° et 300°,

$$8,43 + 0,07(t - 253),$$

pour les chaleurs spécifiques moyennes, comptées à partir de 198°.

On déduit de ces deux formules, et pour les températures comprises entre 27° et 300°, les chaleurs spécifiques élémentaires, $\frac{dQ}{dt}$. Elles sont représentables également par deux formules distinctes; soit d'abord

Entre 27° et 150°........ $95,1 - 0,56t.$

Cette formule ne peut être appliquée au delà, parce qu'elle conduit à une décroissance trop rapide et finalement à des valeurs négatives. Jusqu'à 150°, elle est facile à concevoir, comme représentant la somme de deux effets : l'un attribuable à une chaleur spécifique élémentaire, de

la forme normale $A_1 + B_1 t$; l'autre à une chaleur de transformation, $A_2 - B_2 t$.

Passons à la seconde formule représentative de la chaleur spécifique élémentaire, laquelle s'applique au-dessus de 200°.

Entre 200° et 300°, on a pour la chaleur spécifique élémentaire.......	$8{,}43 + 0{,}14(t - 253)$

Cette formule indique un accroissement de la chaleur spécifique élémentaire avec la température, accroissement assez rapide, mais qui ne surpasse pas ce qui est connu pour les vapeurs organiques, telles que l'éther acétique ou la benzine (*voir* plus haut). On peut la prolonger jusque vers 150°, sans sortir des analogies. Elle fournit alors 6,99.

Les deux formules conduisent à une même valeur, soit 7,1 pour la température de 157°, température qui peut dès lors être regardée comme la limite à laquelle la transformation du gaz hypoazotique est devenue totale.

Montrons diverses applications de ces résultats.

Les données que nous venons de présenter interviennent pour faire varier la chaleur dégagée par la formation du gaz hypoazotique, au moyen du bioxyde d'azote et de l'oxygène. En effet, cette quantité de chaleur est de $+ 19000^{cal}$ à la température ordinaire, d'après les expériences de l'un de nous. Elle tomberait vers $+ 14000^{cal}$ à 150°, d'après les chaleurs spécifiques précédentes.

Si l'on admettait que la formule ci-dessus fût applicable jusque vers 500°, la chaleur dégagée à cette température, par l'union de l'oxygène et du bioxyde d'azote, serait alors de $+ 9400^{cal}$ seulement, et l'excès de température développée de 365°.

Il en résulte que la température de combustion serait de 865°, au lieu de 1820°, calculée d'après la chaleur de combinaison observée à froid et la somme des chaleurs spécifiques des éléments.

Sans insister autrement sur la valeur absolue de ces nombres, on voit cependant qu'ils indiquent un grand abaissement de la température réelle développée par l'union du bioxyde d'azote et d'azote, au-dessous des limites calculées d'après les hypothèses ordinaires, circonstance conforme à ce que l'expérience démontre [1].

Soit encore la formation de l'acide hypoazotique, depuis ses éléments. La formation de l'acide hypoazotique liquide dégage de la chaleur à froid, soit $+1^{Cal},7$; mais ce dégagement résulte du changement d'état des gaz. En effet, la même formation rapportée à l'acide gazeux absorbe de la chaleur à la température ordinaire, soit $-2,6$ d'après mes expériences.

Or, cette absorption va croissant assez vite, à mesure que la température s'élève, de façon à atteindre $-6^{Cal},9$ vers 150°. Au-dessus de ce terme, elle diminue au contraire de nouveau, mais beaucoup plus lentement : vers 300°, par exemple, elle serait de $-6^{Cal},75$.

Ainsi l'acide hypoazotique, qui est un composé exothermique, c'est-à-dire normal, dans l'état liquide ($+1,7$), devient au contraire endothermique sous forme gazeuse; ce caractère de même lui est commun avec tous les autres composés oxygénés de l'azote. Il s'accuse de plus en plus, au moins jusque vers la température de 150°.

Des remarques analogues s'appliquent aux diverses réactions dans lesquelles le gaz hypoazotique prend naissance ou se transforme (*voir* ce Recueil, 5e série, t. XXVII, p. 206).

Examinons maintenant de plus près la transformation spéciale éprouvée par le gaz hypoazotique entre 27° et 150°. Pour en prendre quelque idée, évaluons la chaleur spécifique réelle, d'après les chiffres obtenus entre 200° et 250°, soit 8,43. Calculons aussi les quantités de chaleur que le

(1) *Voir* ce Recueil, 5e série, t. XXVII, p. 205.

gaz devrait absorber de 27° à 67°, de 67° à 103°, de 103° à 150°, enfin de 150° à 198°, intervalles définis par nos expériences, et retranchons ces quantités des nombres trouvés. La différence représentera, à peu de chose près, la chaleur consommée par les travaux intérieurs qui changent l'état moléculaire du gaz. On trouve ainsi :

27-67	2650^{cal},8	soit pour 1° :	66^{cal},2
67-103.......	1747,3	»	48,5
103-150	874,9	»	18,6
150-198... ...	31,5	»	0,66

La somme de ces travaux s'élève à 5304^{cal},5 ; chiffre supérieur à la chaleur même de vaporisation (4300^{cal} vers la pression normale 0,760).

Ils n'expriment pas un changement brusque, ou bien un changement accompli dans un très petit intervalle et au voisinage même du point d'ébullition ; mais un changement progressif, et tel que la moitié environ de ce changement a lieu entre 27° et 67° ; un tiers, entre 67° et 103° ; et un sixième à peu près, de 103° à 150° ; les variations au delà de ce degré étant presque insensibles.

Comparons ces résultats avec ceux des calculs de M. Neumann, fondés sur la considération des densités, et avec ceux de M. Salet, établis d'après la considération des colorations. D'après les données de ces auteurs, le travail de transformation qui amène le gaz hypoazotique à son état final porterait sur les quantités de matière suivantes :

			Centièmes.
Vers	26°	on aurait déjà transformé....	20,0
»	76	» »	65,6
»	100	» »	89,2
»	135	» »	98,7

L'accroissement de la transformation, rapporté aux

changement résulterait de la variation des actions intermoléculaires qui déterminent la pression : auquel cas un même accroissement de force vive ne répondrait pas nécessairement à un même accroissement de volume, suivant qu'on envisage un tel accroissement dans l'air ou dans le gaz acétique, envisagés à pression constante.

Ou bien l'anomalie est-elle due à la réunion chimique d'un certain nombre de molécules en des systèmes doubles, ou même plus complexes, qui se sépareraient sous l'influence d'une élévation de température ou d'une diminution de pression, conformément à une hypothèse proposée par Bineau en 1846, et qui a été reproduite depuis plus d'une fois? Dans ce cas, chaque ordre de molécules, envisagé séparément, obéirait aux lois ordinaires de dilatation et de compressibilité, comme pourraient le faire un corps et son polymère mélangés; mais l'anomalie apparente, par rapport à ces lois, résulterait de la variation amenée par l'échauffement dans le nombre des molécules condensées. Elle trahirait une véritable dissociation, conformément à l'explication et aux expériences de M. Troost sur le cyanogène et le paracyanogène.

Sans vouloir discuter pour le moment ces deux suppositions, nous avons pensé qu'il serait utile de mesurer les travaux des forces moléculaires à diverses températures, sous une pression donnée, c'est-à-dire les chaleurs spécifiques, qui sont le fondement le plus solide de toute spéculation de cette espèce. Nous avons opéré comme pour le gaz hypoazotique (p. 384), c'est-à-dire par les méthodes de M. Regnault et avec des serpentins de platine, auxquels nous avons donné une longueur plus grande, afin d'être assuré que la vapeur prend bien réellement la température du bain. En outre, nous avons fait précéder les serpentins par un réservoir et nous avons pris soin de surchauffer à l'avance la vapeur avant son entrée dans l'étuve, destinée à lui communiquer une température constante; cela en

disposant entre la cornue et le bain d'huile une petite cheminée de laiton, traversée par un courant de gaz échauffé (p. 386). L'appareil et le *modus faciendi* ont été décrits dans le Mémoire précédent. Il y a pourtant cette différence, entre l'acide hypoazotique et l'acide acétique, que le premier est maintenu gazeux dans le calorimètre et se condense plus loin; tandis que l'acide se condense dans le calorimètre même, au sein d'un récipient approprié.

Nous avons fait vingt-deux expériences, à des températures comprises entre 147° et 289°. Ces températures sont rapportées ici au thermomètre à air. Les poids sont ceux de l'acide condensé dans le récipient de platine.

Voici le Tableau de ces expériences :

	Poids.	T observé.	T rapporté à 60gr.	Étuve T.	Calorim. θ.	118° — θ.	Q rapporté à θ = 25° (1).	Différence Q — 8,006 (2).
	gr	cal		o	o	o		
1	32,30	5717,10	10,614cal	147,5	— 25,2	92,8	10,620cal	2,614cal
2	30,57	5394,45	10,59	148,7	— 23,5	94,5	10,544	2,538
3	33,98	6068,05	10,710	149,4	— 25,1	92,9	10,763	2,757
4	23,13	4279,3	11,10	153,2	— 16,8	101,2	10,844	2,838
5	28,455	5535,97	11,670	162,1	— 25,8	92,2	11,695	3,689
6	31,52	6583,16	12,528	172,7	— 26,1	91,9	12,562	4,656
7	27,27	5943,52	13,074	181,0	— 27,6	90,4	13,155	5,149
8	32,44	7306,57	13,512	190,3	— 26,9	91,1	13,571	5,565
9	26,24	6240,13	14,268	200,1	— 24,7	93,3	14,241	6,235
10	24,00	5688,80	14,22	200,2	— 25,8	92,2	14,246	6,240
11	28,49	7047,32	14,838	212,2	— 26,2	91,8	14,875	6,869
12	26,315	6645,43	15,150	220,3	— 25,8	92,2	15,175	7,169
13	26,66	6928,45	15,588	220,9	— 25,9	92,1	15,616	7,610
14	25,245	6600,14	15,684	228,7	— 26,9	91,1	15,743	7,737
15	16,69	4483,11	16,092	232,5	— 28,5	89,5	16,201	8,195
16	22,70	5987,86	15,692	235,1	— 28,6	89,4	15,804	7,778
17	27,79	7477,52	16,14	245,3	— 25,5	92,5	16,155	8,149
18	30,01	9090,7	18,174	256,5	— 26,2	91,0	16,579	8,573
19	21,10	5818,99	16,542	259,7	— 27,3	91,8	17,004	8,998
20	18,61	5264,26	16,932	273,2	— 29,0	90,7	16,829	8,823
21	23,70	6600,13	16,704	288,7	— 27,8	89,0	17,619	9,613
22	30,295	8853,02	17,532	287,1	— 26,3	90,2	17,783	9,777

(1) Calculé d'après la chaleur spécifique de l'acide liquide. *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 463.
(2) Calculé d'après la chaleur totale de vaporisation donnée plus loin.

Les nombres obtenus ont été rapportés à 60gr d'acide acétique et reportés sur un papier quadrillé. On en a tiré une courbe régulière, qui a servi à calculer les valeurs suivantes :

Intervalle des températures.	Chaleur totale.
25°-140°............	10,000cal
25-180............	13,050
25-220............	15,330
25-260............	16,860
25-300............	18,000

Ces quantités de chaleur sont la somme de trois effets :

1° Chaleur employée à échauffer l'acide liquide jusqu'à 118° ;

2° Chaleur de vaporisation à 118° ;

3° Chaleur employée à échauffer l'acide gazeux de 118° jusqu'à la température la plus élevée du Tableau. Pour pouvoir en déduire cette dernière, nous avons mesuré la chaleur totale abandonnée par l'acide depuis son point d'ébullition, à l'aide de notre appareil ordinaire (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 292).

$C^4H^4O^4$.

Cinq essais ont fourni :

Poids.	P.	Q.	θ (final).	Chaleur totale pour 60gr.
1....	18,13gr	2473,2cal	20,4°	8,184cal
2....	22,61	3137,62	21,5	8,326
3....	15,52	2059,32	24,1	7,961
4....	22,73	3025,11	24,8	7,989
5....	22,84	2991,7	21,0	7,867

En rapportant ces nombres à une même température initiale, d'après la connaissance de la chaleur spécifique de l'acide liquide, on obtient, pour 60gr :

1..................	8,041[cal]
2..................	8,217
3..................	7,933
4..................	7,983
5..................	7,855
Moyenne..........	8,006

En déduisant la chaleur spécifique de l'acide liquide, mesurée directement pour un intervalle très voisin, on obtient la chaleur de vaporisation suivante : 5,095 (¹).

Ainsi il convient de retrancher 8,00 des chiffres du Tableau ci-dessus : ce qui augmente sensiblement les limites d'erreurs relatives au calcul des chaleurs spécifiques gazeuses.

Voici l'évaluation de ces données :

Intervalle.	Chaleur totale.	Chaleur spécifique moyenne rapportée au poids moléculaire (60 grammes).
118°-140°......	2,000[cal]	90,1
118-180......	5,060	83,0
118-220......	7,330	71,8
118-260......	8,860	62,3
118-300......	10,000	54,8

Ces valeurs sont énormes, surtout si on les compare à la valeur théorique répondant à la somme des éléments

$$C^2 + H^4 + O^2 \text{ soit } 3,4 \times 8 = 27,2.$$

En outre, elles vont en décroissant avec la température, précisément comme celles du gaz hypoazotique (p. 391).

Pour prendre une idée plus claire du phénomène, envi-

(¹) Ce nombre est notablement plus faible que 7,250, donné antérieurement par suite d'une faute de calcul, que nous avons reconnue en calculant nos nouveaux essais.

sageons les quantités de chaleurs totales et les chaleurs spécifiques, pour des intervalles égaux et successifs des températures :

Intervalle.	Chaleur totale.	Chaleur spécifique moléculaire.
118°-140°......	2,000^{cal}	90,1 vers 129°
140-180......	3,050	76,2 » 160
180-220......	2,280	57,0 » 200
220-260......	1,530	38,2 » 240
260-300......	1,140	28,5 » 280

Le décroissement est d'abord très rapide ; puis il s'atténue au-dessus de 240°. La valeur moyenne entre 260 et 300 est même fort voisine de celle que la théorie indique,

Soit, d'après la somme des éléments : 27,21.

Cette valeur théorique peut être calculée autrement, en retranchant de la chaleur moléculaire de l'éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$, c'est-à-dire de

$$24,1 + 0,632t,$$

celle de l'éthylène, C^4H^4, c'est-à-dire

$$9,4 + 0,0231t \text{ (Wiedemann)};$$

ce qui donne

à 200° : 22,7

et à 300° : 26,7.

On peut se demander si la chaleur spécifique de l'acide acétique passe par un minimum, comme la chaleur spécifique du gaz hypoazotique, pour croître ensuite de nouveau, à la façon de la chaleur spécifique de l'éther acétique et de la plupart des corps composés. Cela nous paraît très probable ; mais nous ne le déciderons pas, n'ayant pas réussi à prolonger les expériences au delà de 300°.

En tout cas, la chaleur spécifique élémentaire du gaz

acétique, $\frac{dQ}{dt}$, peut être représentée de 118° à 240° par la formule

$$150,3 - 0,467t.$$

Au-dessus de ce degré, la marche des chaleurs spécifiques devient toute différente ; précisément comme pour le gaz hypoazotique au-dessus de 150°. Or il s'agit également d'une limite de température, au-dessus de laquelle la densité du gaz acquiert sa valeur normale.

Étudions la transformation spéciale, éprouvée par le gaz acétique de 118° jusque vers 240°. A cette fin, nous évaluerons la chaleur spécifique d'après le chiffre 28,5, qui répond au gaz parvenu à son état normal. On peut s'en servir pour évaluer la chaleur que le gaz normal devrait absorber pendant les intervalles successifs, chaleur que nous retrancherons des nombres trouvés. La différence nous donnera une idée de la chaleur consommée par les travaux intérieurs qui changent l'état moléculaire du gaz. On trouve ainsi :

118°-140° ...	1,370^{cal}	soit pour 1° :	63^{cal}
140-180....	1,910	»	47,5
180-220....	1,140	»	28,5
220-260 ..	390	»	9,7
260-300....	0	»	0

La somme de ces travaux est représentée par 4810^{cal}, chiffre fort voisin de la chaleur de vaporisation trouvée plus haut sous la pression normale : 5095.

On voit qu'il s'agit d'un changement progressif, accompli pendant un long intervalle de température, et tel que près du tiers du changement a lieu entre 120° et 140° ; près de la moitié, entre 140° et 180° ; un quart enfin, entre 180° et 220°.

Comparons ces résultats avec ceux que l'on peut tirer

des densités mesurées par M. Cahours. D'après ces dernières données, et en prenant comme base le changement total qui s'opère entre 120° et 240°, on trouve que :

52 centièmes du changement ont lieu jusqu'à 160°;

34 centièmes, de 160° à 200°;

14 centièmes enfin, de 200° à 240°.

Or, d'après les mesures thermiques :

Le rapport $\frac{2370}{4810}$, soit les 49 centièmes de la valeur totale, exprime le changement accompli de 118° à 160°.

Le rapport $\frac{1560}{4810}$, soit les 33 centièmes, exprime le changement entre 160° et 200°;

Le rapport $\frac{725}{4810}$, soit les 15 centièmes, exprime le changement entre 200° et 240°.

La somme totale, soit 97 centièmes, indique un changement à peu près accompli à la dernière température.

Il y a donc parallélisme entre les deux ordres de phénomènes, quelle qu'en soit d'ailleurs l'interprétation mécanique.

Remarquons en terminant que la somme

$$4810 + 5095 = 9905^{cal}$$

est fort voisine du chiffre qui exprime la chaleur latente de la vapeur d'eau (9,650), ou de l'alcool (9,800), substances qui acquièrent de suite leur densité gazeuse théorique. Nous avons déjà fait la même remarque pour le gaz hypoazotique (4,300 + 5,300 = 9,600).

Ceci semble indiquer qu'il s'agit réellement d'une somme de travaux pareille dans tous les cas; c'est-à-dire d'un phénomène purement physique et non d'un changement du nombre des molécules. Le travail de la vaporisation s'effectue d'un seul coup pour l'eau et la plupart des corps, tandis qu'il serait réparti sur un certain intervalle pour le

gaz hypoazotique et l'acide acétique. De tels effets, déjà sensibles pour les gaz permanents au voisinage d'une pression égale à $0^m,760$, se manifesteraient sans aucun doute pour la formation de tous les autres gaz et vapeurs, sans qu'il fût permis d'en conclure à la formation de corps polymères, si on les étudiait sous des pressions considérables et rapprochées de leur point critique.

SUR LA CHALEUR DE VAPORISATION DU BROME;

Par MM. BERTHELOT et OGIER.

Nous avions eu d'abord la pensée d'étendre nos expériences jusqu'à la mesure des variations de la chaleur spécifique du chlore, du brome et de l'iode, avec la température; recherches que la variation de la densité des corps halogènes, d'après M. V. Meyer, rendrait particulièrement intéressantes.

Mais cette dernière variation n'a lieu qu'à partir du rouge et nous avons rencontré, pour opérer à de hautes températures, des difficultés que nous n'avons pas encore réussi à surmonter.

Dans des essais préliminaires, effectués au voisinage de 250°, nous avons obtenu des valeurs analogues à celles de M. Regnault et dont la variation nous a paru de l'ordre ordinaire de celles des gaz composés. Nous avons donc ajourné cette recherche. Nous tirerons seulement de nos cahiers la mesure de la chaleur de vaporisation du brome, mesure qui n'avait pas été prise directement, mais qui pouvait être conclue seulement par voie indirecte des déterminations de Regnault sur les chaleurs spécifiques, ce qui donnait 7200^{Cal}.

Nous avons trouvé :

Poids.	Q totale.	Température finale.	Q rapp. à 160^{gr}.
25,12	$1156^{cal},30$	$18^{o},3$	7360^{cal}
45,72	2161,10	18,2	7552
44,09	2124,47	18,5	7708
35,74	1712,43	18,7	7664
	Moyenne		7571

On en déduit la chaleur de vaporisation, d'après la chaleur spécifique du brome liquide, soit $c = 0,84$ pour l'unité de poids d'après le point d'ébullition du brome.

Nous trouvons ainsi : 6991^{cal}.

RECHERCHES SUR LA SOLUBILITÉ DES CHLORURES, BROMURES ET IODURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM;

PAR M. L.-C. DE COPPET.

L'appareil qui a servi à chauffer les solutions et à les maintenir à une température constante consiste en un bain en cuivre de forme carrée, muni d'un couvercle fermant hermétiquement, et garni d'une enveloppe de feutre. Deux faces latérales opposées sont percées d'ouvertures vitrées permettant de voir à l'intérieur. La contenance du bain est de 18^{lit} environ. Le couvercle est percé de neuf ouvertures dans lesquelles sont soudés les cols de tubes bouchés en verre épais. Ces tubes ont de $0^{m},03$ à $0^{m},04$ de diamètre et sont destinés à recevoir les solutions. Ils sont groupés autour du centre de l'appareil. Six d'entre eux ont servi pour les expériences ; dans les autres étaient placés des thermomètres. Ceux qui servaient aux expériences étaient fermés par des bouchons percés de quatre ouvertures

livrant passage à un thermomètre, à un agitateur, à un petit tube droit et court portant une poire en caoutchouc, et à un second petit tube plus long, plongeant jusqu'à $0^m,02$ ou $0^m,03$ du fond et servant à décanter. Le liquide employé pour le bain était la glycérine.

La température a été maintenue constante à l'aide d'un thermorégulateur fonctionnant, comme celui de M. d'Arsonval, par les variations de volume de la masse totale du liquide du bain, mais évitant l'emploi du caoutchouc. Je décrirai ailleurs cet instrument, qui a donné d'excellents résultats.

Au moment où l'on a commencé à chauffer, la température était de 20° environ. Elle a été élevée lentement, et, autant que possible, régulièrement, de sorte que, trois mois après, elle avait atteint environ 140°. Tous les jours, on essayait une ou deux des solutions. Après avoir maintenu la température constante à $\frac{1}{10}$ de degré près pendant deux heures au moins, et s'être assuré, en regardant à travers le vitrage, que la solution était parfaitement limpide, il suffisait de comprimer la poire en caoutchouc pour décanter très rapidement une petite portion de la liqueur. On évitait ainsi de filtrer, et la perte d'eau par évaporation était insensible. Il va sans dire qu'après chaque opération on renouvelait le petit tube servant à décanter.

Pour les températures inférieures à zéro, j'ai employé comme bain des solutions saturées de divers sels ou mélanges de sels en voie de congélation. Ainsi que M. Rudorff l'a montré le premier ([1]), la solution saturée d'un sel conserve une température sensiblement constante pendant toute la durée de sa congélation.

Les Tableaux qui suivent contiennent, outre mes propres observations (désignées par la lettre C), toutes celles

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 337 (1864).

de Gay-Lussac (1) (G.-L.), Kremers (2) (K.), Mulder (3) (M.), Legrand (4) (L.), Gerlach (5) (G.), Karsten (6) (Kn), Schiff (7) (S.), Nordenskiöld (8) (N.) et Baup (6) (B.).

Il existe encore un petit nombre d'observations d'autres auteurs, que j'ai négligées parce qu'elles ne sont pas suffisamment exactes.

La disposition des Tableaux est partout la même :

La première colonne contient les *températures corrigées*, en degrés C.

La deuxième colonne contient les *solubilités observées*, c'est-à-dire les quantités de sel *supposé anhydre* contenues dans 100 parties d'eau.

La troisième colonne contient les *solubilités calculées* à l'aide des formules d'interpolation.

La quatrième colonne contient les *différences* entre les solubilités observées et calculées.

La cinquième colonne contient les abréviations des noms des observateurs.

Les formules d'interpolation ont été calculées par la méthode des moindres carrés. S désigne la quantité de sel supposé anhydre dissous dans 100 parties d'eau. *t* désigne la température en degrés C.

La figure ci-jointe (p. 429) résume tous les résultats. Je passe maintenant au détail des expériences.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XI (1819).

(2) *Annales de Poggendorff*, t. XCVII (1856).

(3) *Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water*. Rotterdam, 1864.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIX (1835).

(5) *Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen*. Fribourg, 1859.

(6) Cité par Mulder.

(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX (1859).

(8) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI (1869).

Chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium n'est connu qu'à l'état anhydre. Toutefois, j'ai observé que, vers —10°, la solution se sursature assez facilement, ce qui provient peut-être d'un hydrate qui, à cette température, commencerait à se former au sein de la solution.

Le Tableau I contient les observations.

TABLEAU I.

Solubilité du chlorure de potassium KCl.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
—11,0 (1)..	24,48	25,39	+0,91	C.
—11,0 (1)..	24,44	25,39	+0,95	C.
— 6,4.....	25,78 (2).	26,69	+0,91	C.
0,0.....	27,94	28,51	+0,57	C.
0,0.....	27,85	28,51	+0,66	C.
0,0.....	29,21	28,51	—0,70	G.-L.
0,0.....	28,5	28,51	+0,01	M.
0,0.....	28,5	28,51	+0,01	M.
3,9.....	29,37	29,62	+0,25	C.
4,25....	29,5	29,72	+0,12	M.
9,4.....	30,84	31,18	+0,34	C.
11,4.....	32,19	31,74	—0,45	C.
14,95....	32,66 (2)	32,75	+0,09	C.
15,0.....	33,16	32,77	—0,39	G.
16,5.....	33,7	33,19	—0,51	M.
17,5.....	33,24	33,47	+0,23	Kn
19,0.....	34,32 (2)	33,90	—0,42	C.
19,35....	34,53	34,00	—0,53	G.-L.
25,0.....	35,9	35,60	—0,30	M.
25,7.....	36,10	35,80	—0,30	C.

(1) Température de congélation de la solution saturée.
(2) Moyenne de deux observations.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur
29,25....	37,31	36,81	−0,50	C.
29,75....	37,5	36,95	−0,55	M.
38,0.....	39,71	39,29	−0,42	C.
41,45....	40,67	40,27	−0,40	C.
45,0.....	41,8	41,28	−0,52	M.
46,15....	42,34	41,60	−0,74	C.
48,8.....	42,86	42,35	−0,51	C.
52,39....	43,59	43,37	−0,22	G.-L.
55,1.....	44,51	44,14	−0,37	C.
60,55...	45,90	45,68	−0,22	C.
64,95....	47,17	46,94	−0,23	C.
71,65....	48,76	48,84	+0,08	C.
74,25....	49,27	49,57	+0,30	C.
79,58....	50,93	51,08	+0,15	G.-L.
80,75....	51,24	51,42	+0,18	C.
86,6.....	52,53	53,08	+0,55	C.
91,4.....	53,49	54,44	+0,95	C.
107,65....	58,5	59,05	+0,55	M.
108,3.....	59,4	59,23	−0,17	L.
109,60....	59,26	59,60	+0,34	G.-L.

La courbe de solubilité du chlorure de potassium est sensiblement une ligne droite. La formule d'interpolation est

$$S = 28,51 + 0,2837t.$$

Les différences entre les nombres donnés par cette formule et ceux qui sont fournis par les observations ne dépassent, dans aucun cas, la limite des erreurs expérimentales [1].

---

[1] Gay-Lussac a admis une ligne droite, et a donné la formule

$$y = 0,2738\,x^{\circ} + 29,23.$$

Mulder a admis une légère courbure. Mais, d'après l'ensemble des données du Tableau I, cette courbure, si elle existe, présenterait sa concavité du côté de l'axe des températures, ce qui serait tout à fait anormal.

J'avais achevé le calcul de la formule, lorsque j'ai eu connaissance de deux observations de MM. Page et Keightley (¹), faites à la température de 15°,6, qui ont donné pour résultats 32,88 et 33,06. La solubilité à 15°,6, calculée d'après la formule, est 32,94.

Bromure de potassium.

Ce sel n'est connu qu'à l'état anhydre.

TABLEAU II.

Solubilité du bromure de potassium KBr.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
−13,4....	46,17 (²)	47,56	+1,39	C.
− 6,2....	49,57	51,25	+1,68	C.
0,0....	53,42	54,43	+1,01	C.
0,0....	53,22	54,43	+1,21	C.
0,0....	53,48	54,43	+0,95	K.
3,4....	55,60	56,17	+0,57	C.
5,2....	56,63	57,09	+0,46	C.
12,65...	61,03 (²)	60,91	−0,12	C.
13,0....	61,17 (²)	61,09	−0,08	C.
13,3....	61,47 (²)	61,25	−0,22	C.
18,3....	64,11 (²)	63,81	−0,30	C.
20,0....	64,52	64,68	+0,16	K.
26,05...	68,31	67,79	−0,52	C.
30,0....	70,35	69,81	−0,54	C.
37,9....	74,46	73,86	−0,60	C.
40,0....	74,63	74,94	+0,31	K.
43,15...	77,00	76,55	−0,45	C.

(¹) *Journal of the Chemical Society of London*, 2ᵉ série, t. X (1872).
(²) Moyenne de deux observations.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée	Différence.	Observations.
45,45...	78,22	77,73	−0,49	C.
50,5....	80,50	80,33	−0,17	C.
54,8....	82,78	82,53	−0,25	C.
60,0....	84,75	85,20	+0,45	K.
60,15...	85,35	85,27	−0,08	C.
66,75...	88,22	88,66	+0,44	C.
71,45...	90,69	90,87	+0,18	C.
74,85...	92,25	92,82	+0,57	C.
80,0....	93,46	95,45	+1,99	K.
86,5....	97,28	98,78	+1,50	C.
97,9....	102,9	104,6	+1,7	C.
100,0....	102,0	105,7	+3,7	K.
110,0....	110,3	110,6	+0,3	C.

La solubilité est représentée par une ligne droite. La formule d'interpolation est

$$S = 54{,}43 + 0{,}5128\,t.$$

Les observations de M. Kremers, à l'exception de celle à zéro, n'ont pas été utilisées pour le calcul de la formule.

Iodure de potassium.

On ne connaît pas d'hydrate de ce sel.

TABLEAU III.

Solubilité de l'iodure de potassium KI.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
−22,65....	107,2 (¹)	107,9	+0,7	C.
−22,35....	106,6 (¹)	108,2	+1,6	C.
−16,8.....	111,1 (¹)	112,6	+1,5	C.
−11,35....	116,3 (¹)	117,0	+0,7	C.

(¹) Moyenne de deux observations.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
— 5,9.....	120,4 (1)	121,5	+1,1	C.
0,0.....	125,1	126,2	+1,1	C.
0,0.....	126,1	126,2	+0,1	C.
0,0.....	127,8	126,2	—1,6	M.
0,0.....	126,6	126,2	—0,4	K.
3,25....	130,1	128,9	—1,2	C.
5,0.....	131,5	130,3	—1,2	M.
9,55....	133,7	134,0	—0,3	C.
12,5.....	136,1	136,3	+0,2	B.
12,75....	137,1 (1)	136,5	—0,6	C.
12,9.....	137,9	136,7	—1,2	C.
16,0.....	141,0	139,2	—1,8	B.
18,0.....	142,9	140,8	—2,1	G.-L (2).
20,0.....	142,9	142,4	—0,5	K.
21,05....	143,3 (1)	143,3	0,0	C.
25,6.....	146,6	146,9	+0,3	C.
29,1.....	149,6	149,8	+0,2	C.
31,0.....	153,2	151,3	—1,9	M.
35,0.....	156,4	154,5	—1,9	M.
37,3.....	156,7	156,5	—0,2	C.
40,0.....	158,7	158,6	—0,1	K.
42,3.....	160,3	160,4	+0,1	C.
45,75....	163,6	163,2	—0,4	C.
49,0.....	168,1	165,9	—2,2	M.
51,8.....	167,6	168,1	+0,5	C.
55,05....	169,1	170,8	+1,7	C.
60,0.....	175,4	174,8	—0,6	K.
60,55....	173,4	175,2	+1,8	C.
65,0.....	180,1	178,8	—1,3	M.
65,0.....	178,3	178,8	+0,5	C.
71,1.....	183,5	183,7	+0,2	C.
74,75....	185,6	186,7	+1,1	C.

(1) Moyenne de deux observations.
(2) Cité par Mulder.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
78,5.....	190,7	189,7	−1,0	M.
80,0.....	188,7	190,9	+2,2	K.
81,6.....	192,0	192,2	+0,2	C.
86,35....	194,6	196,1	+1,5	C.
93,5.....	200,3	201,9	+1,6	C.
100,7.....	205,6	207,7	+2,1	C.
110,2.....	216,1	215,4	−0,7	C.
113,7.....	218,8	218,2	−0,6	C.
117,0.....	223,6	220,8	−2,8	L.
118,4.....	222,6	222,0	−0,6	M.
120,0.....	222,2	223,3	−1,1	G.-L (1).
120,0.....	221,0	223,3	+2,3	B.

La solubilité est de nouveau représentée par une droite. La formule d'interpolation est

$$S = 126,23 + 0,8088\,t.$$

Bromure de sodium.

Ce sel est connu à l'état anhydre NaBr, et à l'état hydraté $NaBr, 2H^2O$. L'hydrate fond vers 50°, laissant un résidu qui est du sel anhydre. En évaporant une solution de bromure de sodium à une température inférieure à 50°, on obtient, en général, des cristaux de sel hydraté. Toutefois, si l'évaporation a lieu à l'abri du contact des poussières de l'air ou de toute parcelle de sel hydraté, il se produit très généralement, même à 30°, des cristaux cubiques de sel anhydre. L'eau mère se trouve alors à l'état dit *sursaturé*, c'est-à-dire qu'elle contient une plus grande quantité de sel que la solution saturée de l'hydrate. Cet excédent cristallise souvent *spontanément* sous forme de sel hydraté, et la cristallisation a toujours lieu immédiatement au contact de la moindre parcelle de l'hydrate.

(1) Cité par Mulder.

Au-dessous de 50°, il faut donc distinguer entre la solubilité du bromure de sodium anhydre et celle du même sel à l'état hydraté.

Cela est tout à fait analogue à ce qui a été observé par Loewel ([1]) pour le sulfate de soude. Mais je n'ai pas réussi, comme pour le sulfate et le carbonate de soude et le sulfate de magnésie ([2]), à préparer directement, et sans chauffer, une solution de bromure de sodium anhydre saturée à une température inférieure à 50°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle à laquelle la modification hydratée est détruite.

Le Tableau IV contient les résultats de mes observations sur la solubilité du sel anhydre.

TABLEAU IV.

Solubilité du bromure de sodium anhydre NaBr.

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.
44,1.....	115,6 ([3])	115,1	−0,5
51,5.....	116,2	115,9	0,3
55,1.....	116,8	116,3	−0,5
60,3.....	117,0	116,8	−0,2
64,5.....	117,3	117,3	−0,0
74,5.....	118,4	118,3	−0,1
80,5.....	118,6	119,0	+0,4
86,0.....	118,8	119,6	+0,8
90,5.....	119,7	120,1	+0,4
97,2.....	119,9	120,8	+0,9
100,3.....	120,6	121,1	+0,5
110,6.....	122,7	122,2	−0,5
114,3.....	124,0	122,6	−1,4

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX (1857).

([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1324 (1871).

([3]) Solution dite sursaturée obtenue par le refroidissement, en présence d'un excès de sel anhydre, d'une solution saturée à une température supérieure à 50°. Cette donnée n'a pas été utilisée pour le calcul de la formule d'interpolation.

La formule d'interpolation est

$$S = 110,34 + 0,1075\, t.$$

Le tableau V contient mes observations sur la solubilité du sel hydraté (¹).

TABLEAU V

Solubilité du bromure de sodium hydraté NaBr, $2H^2O$.

Température.	Solubilité observée.	Température.	Solubilité observée.
— 21,3....	71,00 (²)	34,6.......	101,1
— 6,5....	76,60 (²)	35,2.......	101,9
0,0....	78,85	39,7.......	105,1
0,0....	79,75	40,0.......	106,4
3,7....	81,53	40,1.......	106,0
4,0....	82,29	40,5.......	106,4 (²)
12,7....	86,10 (²)	41,7.......	107,4
13,15...	86,20 (²)	44,9.......	110,8
22,8....	92,36	45,0.......	110,8
23,1....	92,60	45,25......	110,6
23,3....	92,15	46,2.......	111,8
24,7....	93,86 (²)	46,7 (²)....	111,8
25,1....	94,10 (²)	47,75......	113,6
25,3....	94,60 (²)	47,8.......	113,5
25,85...	94,48 (²)	48,3.......	114,5
26,4....	94,82	48,5.......	114,3
29,6....	97,58	48,5.......	114,4
29,8....	97,04	48,85......	114,5
32,6....	99,38 (²)	49,2.......	115,2
34,5....	101,1	49,3.......	115,0
		49,8.......	115,8

(¹) On trouve dans les *Annales de Poggendorff*, t. XCVII, p. 14, les observations suivantes de M. Kremers :

Température.	Solubilité observée.
0...............	77,5
20...............	88,5
40...............	104,2
60...............	111,1
80...............	112,4
100...............	114,9

(²) Moyenne de deux observations.

Température.	Solubilité.	Température.	Solubilité.
15.....	173,7	57.....	246,9
16.....	174,7	58.....	250,0
17.....	175,7	59.....	253,3
18.....	176,7	60.....	256,8
19.....	177,7	61.....	260,5
20.....	178,7	62.....	264,5
21.....	179,8	63.....	268,8
22.....	180,9	64.....	273,4
23.....	182,0	65.....	278,4
24	183,1		

La solution de l'hydrate $NaI, 2H^2O$ saturée à — 17°,25 (Tabl. VII) a cristallisé subitement à — 14°. Les cristaux déposés avaient pour composition $NaI, 5H^2O$ ([1]).

L'existence de cet hydrate n'a pas été signalée, je crois, jusqu'à présent.

Une solution saturée de l'hydrate $NaI, 5H^2O$ à — 15°,2 contenait 132,2 parties de sel anhydre pour 100 d'eau (moyenne de deux observations concordantes).

Chlorure de sodium.

Au-dessous de zéro, le chlorure de sodium cristallise aussi à l'état d'hydrate, $NaCl, 2H^2O$. Ce sel doit se liquéfier aux environs de zéro, et non pas à — 8°, comme on l'indique généralement. Dans des gouttes de solution examinées au microscope, M. Ehrenberg ([2]) et M. Frankenheim ([3]) ont observé la formation passagère de l'hydrate $NaCl, 2H^2O$ à + 15° et au-dessus.

Les observations sont résumées dans le Tableau VIII.

([1]) Ces cristaux avaient en partie un aspect blanchâtre, ils contenaient, d'après deux analyses, 37,34 et 37,37 pour 100 d'eau. D'autres cristaux transparents, obtenus dans une autre occasion, contenaient 37,80 et 37,81 pour 100 d'eau. La formule $NaI, 5H^2O$ exige 37,5 pour 100.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. XXXVI, p. 237 (1836).

([3]) *Ibid.*, t. XXXVII, p. 637.

Au-dessous de 20°, elles sont trop peu concordantes pour qu'il soit possible d'en déduire une Table de solubilité. Suivant Gay-Lussac, la solubilité serait un peu plus grande à zéro qu'à 13°,89.

TABLEAU VIII.

Solubilité du chlorure de sodium NaCl.

Température.	Solubilité observée.	Observateur.
−14,0	36,4 (¹)	C (²).
−14,0	32,5	C (²).
−13,8	32,15	C.
− 6,25	34,22	C.
− 5,95	34,17	C.
0,0	35,7	C (²).
0,0	35,50	C.
0,0	35,71	C.
0,0	35,7	M.
3,6	35,79	C.
5,3	35,94	C.
13,75	35,8	N.
13,89	35,81	G.-L.
14,45	35,94	C.
15,0	35,87	G.
15,6	35,76	P.K (³).
15,6	36,26	P.K (³)
16,90	35,88	G.-L.

(¹) Solution sursaturée.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 328 (1872).

(³) PAGE et KEICHTLEY, *loc. cit.*

Température.	Solubilité observée.	Solubilité calculée.	Différence.	Observateur.
20,0	35,90	35,41	−0,49	S.
20,85........	35,63	35,46	−0,17	C.
25,45........	35,90	35,68	−0,22	C.
25,5	36,10	35,70	−0,40	M.
38,55........	36,52	36,39	−0,13	C.
44,5	36,20	36,70	+0,50	M.
44,75........	36,64	36,72	+0,08	C.
52,5	37,04	37,13	+0,09	C.
55,0	36,99	37,26	+0,27	C.
59,75........	37,31	37,51	+0,20	C.
59,93........	37,14	37,52	+0,38	G.-L.
70,0	38,10	38,05	+0,05	N.
71,3	37,96	38,12	+0,16	C.
74,45........	37,96	38,28	+0,32	C.
82,05........	38,41	38,68	+0,27	C.
86,7	38,47	38,93	+0,46	C.
93,65........	38,90	39,29	+0,39	C.
101,7	40,76	39,72	−1,04	C.
108,4	41,20	40,07	−1,13	L.
108,5	39,40	40,08	+0,68	N.
109,73........	40,38	40,14	−0,24	G.-L.

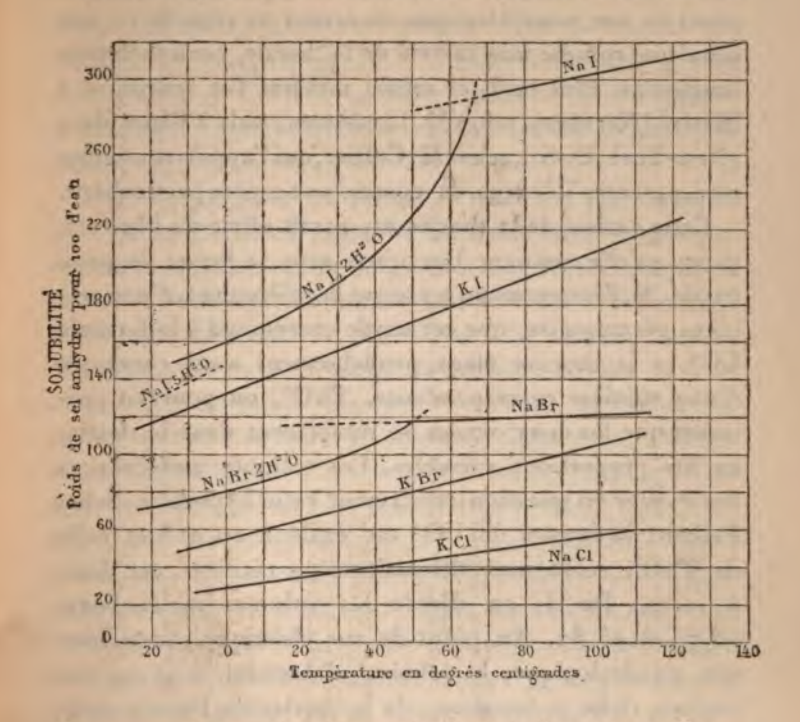
La formule d'interpolation (valable seulement pour $t > 20°$) est

$$S = 34,359 + 0,0527t.$$

RÉSUMÉ.

La solubilité des chlorures, bromures et iodures de potassium et de sodium anhydres est représentée par des lignes droites ; celle des bromure et iodure de sodium hydratés par des lignes courbes.

Outre l'hydrate connu NaI, $2H^2O$, l'iodure de sodium



forme, au-dessous de zéro, un hydrate à cinq atomes d'eau, NaI, $5H^2O$.

RECHERCHES SUR LA THORITE D'ARENDAL;

PAR M. L.-F. NILSON.

Parmi plusieurs minéraux rares qui provenaient des environs d'Arendal (Norvège), M. Nordenskiöld trouva, en 1876, un silicate cristallisé en pseudomorphose de la forme du zircon et contenant environ 50 pour 100 de

la thorine et 10 pour 100 de protoxyde d'uranium. Au point de vue minéralogique, ce savant ne regarde ce minéral que comme une variété de la thorite, connue depuis longtemps. Plus tard, ce même minéral fut rencontré à Hitterö (Norvège), selon M. Lindström, puis à Champlain (New-York, U.-S.), selon M. Collier, qui l'appela *uranothorite*, parce qu'il le regarda comme une espèce particulière.

Cette variété de la thorite me paraît offrir de l'intérêt, parce qu'elle contient l'uranium sous la forme de protoxyde. M. Zimmermann a prouvé dernièrement, d'une manière péremptoire, que cet oxyde correspond à la formule UO^2 et la thorine étant probablement aussi composée d'une manière correspondante, ThO^2, on pourrait présumer que les deux oxydes se remplacent dans la thorite en des proportions variables. Les volumes moléculaires des oxydes en question confirment cette hypothèse. Selon Peligot, la densité de UO^2 est égale à 10,015 et celle de ThO^2, selon mes déterminations récentes, est égale à 10,22. De là, on dérive les volumes moléculaires 26,79 et 25,87. Au point de vue chimique, aussi bien que minéralogique, le minéral d'Arendal n'est qu'une variété, riche en uranium, de la thorite de Brewig, analysée par Berzelius en 1829.

Cependant, il existe une différence entre les deux minéraux, en ce que Berzélius dit que l'uranium entre dans la thorite de Brewig comme UO^3. Il faut pourtant remarquer que celle-ci, contenant 2,43 pour 100 de Mn^2O^3, dégage du chlore, dissoute dans l'acide chlorhydrique, et qu'on trouvera, par conséquent, l'uranium comme trioxyde dans cette solution, d'autant mieux qu'il en entre seulement 1,64 pour 100. Le savant américain indique que l'*uranothorite* renfermerait aussi UO^3; mais c'est là assurément une inadvertance, car les propriétés de cette dernière s'accordent au surplus parfaitement avec celles du minéral norvégien.

Grâce à une allocation de *Lars Hiertas Minne* (fondation en mémoire de Lars Hierta), j'ai pu traiter environ 2^{kg} de cette variété de la thorite d'Arendal, si rare et si précieuse. La thorine brute, extraite de là et précipitée d'abord avec de l'acide oxalique dans la solution des chlorures, pesa environ 950^{gr}.

Pour en préparer un sulfate de thorium parfaitement pur, j'ai employé une nouvelle méthode, aussi simple que commode, fondée sur la solubilité très différente que ce sel et les sulfates des autres métaux qui s'y trouvent présentent vers l'eau à 0° et à 20°. En saturant 5 parties d'eau à 0° avec 1 partie de sulfate anhydre brut et chauffant la solution jusqu'à 20° environ, on obtient du sulfate de thorium dans l'état d'un précipité pesant, blanc, cristallin, contenant $\frac{2}{3}$ du sulfate dissous, tandis que les sulfates des autres métaux restent dissous dans l'eau mère. On lave le sel précipité avec de l'eau à froid, on évapore l'eau mère et l'on traite de la même manière le sulfate anhydre qu'on en a obtenu. Enfin on obtient ainsi une solution qui, saturée à 0°, ne dépose plus aucun sulfate de thorium à 20°. Elle contient encore principalement ce sel et donne, traitée par le sulfate de potassium, des sulfates doubles insolubles, ainsi que des sulfates doubles qui restent dissous. J'ai constaté que ces sulfates insolubles contiennent des sels de thorium, cérium et didyme, tandis que les autres renferment toutes les terres qui entraient dans l'ancienne erbine ($RO = 129,7$) et sont caractérisées par des bandes d'absorption dans le spectre; il y entre probablement aussi de l'yttria et de l'ytterbine.

En examinant les terres précipitées comme sulfates doubles, j'ai observé le singulier état des choses que voici. Les sulfates anhydres des terres, d'où le didyme fut éloigné par la décomposition partielle réitérée des nitrates, présentaient une couleur jaune, aussi bien que leur solution, et se décoloraient par l'acide sulfureux. Cepen-

dant, dès qu'on avait évaporé la solution décolorée et chassé l'acide sulfurique excédant, le sulfate anhydre reprenait la même couleur toutes les fois que l'on renouvelait l'expérience. Ce fait indiquait la présence du cérium et il s'y trouva en effet; mais le changement de la couleur du sulfate anhydre resta inexplicable, jusqu'à ce qu'il me vînt à l'idée d'examiner comment un mélange des sulfates purs de la thorine et du protoxyde de cérium se comporterait dans les mêmes circonstances. Leur solution aqueuse, traitée par l'acide sulfureux, fut évaporée; l'acide sulfurique excédant étant chassé, il restait un sel anhydre jaune qui se décolorait avec de l'acide sulfureux, etc. La couleur jaune est naturellement produite par la formation du cérisulfate. Les volumes moléculaires du bioxyde de cérium et de la thorine étant presque identiques, 25,45 et 25,87, on pourrait admettre qu'il se forme un sel double de ces oxydes, dans lequel la thorine et le bioxyde de cérium se remplacent, et que la thorine, pour le former, détermine le protoxyde de cérium Ce^2O^3 à s'oxyder au bioxyde CeO^2 aux dépens de l'acide sulfurique excédant.

Autant que je sache, il n'a pas été observé jusqu'ici qu'un mélange des sulfates en question se comporte de cette façon.

Quant au sulfate de thorium, on l'obtient à l'état hydraté et parfaitement pur, en répétant plusieurs fois le procédé que nous venons d'exposer. Quand il s'agit d'en éliminer quelques éléments à poids atomiques inférieurs à celui du thorium, le but est atteint, dès que le poids moléculaire de la terre qui reste dissoute dans l'eau mère est identique avec celui de la terre qui se précipite comme sulfate hydraté. Quatre précipitations du sulfate suffisent alors, comme je l'ai démontré par mes expériences faites pour établir l'équivalent du thorium.

DÉTERMINATION THÉORIQUE DE LA TENSION DE VAPEUR SATURÉE, DU VOLUME SPÉCIFIQUE DE CETTE VAPEUR ET DE CELUI DU LIQUIDE (1);

PAR M. R. CLAUSIUS.

PREMIER MÉMOIRE.

Traduit par MM. DUHEM et DE BREVANS.

§ 1.

On sait qu'un gaz, comprimé graduellement à température constante, se condense sous une pression déterminée. Cette condensation s'achève sans variation de pression; mais, lorsqu'elle est achevée, on ne peut obtenir une nouvelle diminution de volume que par un accroissement de pression, qui doit même être très considérable. Indépendamment de cette suite de phénomènes, qui se produit en réalité, James Thomson a imaginé une marche différente : cette dernière n'est pas réalisable, parce que les états d'équilibre auxquels elle correspond sont des états d'équilibre instable; elle est toutefois théoriquement concevable. Elle consiste en une variation de volume pendant laquelle on suppose que la masse tout entière reste constamment homogène, tandis que la pression varie d'une manière continue. On peut nommer simplement isotherme *théorique* la courbe qui représente, en fonction des variations du volume, les variations qu'éprouve la pression durant cette suite de phénomènes. La courbe isotherme *proprement dite* s'en distingue en ce que, sur une certaine longueur, elle est remplacée par une ligne droite parallèle à

(1) *Annalen der Physik und Chemie de G. Wiedemann*. Nouvelle série, t. XIV, p. 279 (1881).

l'axe des abscisses. Lorsqu'on comprime le gaz, cette ligne droite correspond au phénomène de la condensation; lorsqu'au contraire on détend le gaz, elle correspond à la vaporisation. On peut démontrer, en partant du deuxième principe de la théorie mécanique de la chaleur, que cette droite doit être tellement placée que le travail extérieur effectué dans la vaporisation soit précisément égal à celui qui correspondrait au même changement de volume si la pression variait suivant l'isotherme théorique ([1]).

On peut maintenant se servir du théorème relatif à la position de cette droite, pour déduire la pression qu'exerce la vapeur saturée, de la formule théorique, qui donne d'une manière générale la pression correspondant à un volume spécifique quelconque. Les premières recherches entreprises à ce sujet sont exposées dans un intéressant Mémoire de Van der Waals ([2]). Toutefois, l'auteur a renoncé

([1]) Lorsque, dans mon Mémoire sur la compression de l'acide carbonique (*Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 358) je fixai, comme je viens de l'indiquer, la situation de cette droite, je regardai cette question comme une question encore pendante. Ce que je savais de l'opinion de Maxwell, je l'avais puisé aux sources que l'on doit regarder comme les plus autorisées, je veux dire son Ouvrage sur la *Théorie de la Chaleur*, et son dernier Mémoire, paru en 1875. Dans ce Mémoire, il ne parle pas d'une opinion exprimée dans ses Mémoires antérieurs, opinion qui s'éloigne des vues ci-dessus émises; il ne remplace cette opinion par aucune autre; de là, je conclus naturellement qu'il avait reconnu l'inexactitude de son opinion, mais qu'il n'en avait pas trouvé de plus satisfaisante. Une obligeante Communication de M. Van der Waals m'a appris depuis que Maxwell a traité le même sujet et exprimé une opinion conforme à celle qui est exposée ci-dessous, dans un autre endroit, dans un discours prononcé le 18 février 1875 à la *Chemical Society* et imprimé dans les numéros du 4 et du 11 mars 1875 du journal *Nature*. J'ignore pourquoi Maxwell n'a pas mentionné dans la nouvelle édition de son Ouvrage, parue dans la même année, l'opinion qu'il émettait alors.

([2]) Van der Waals, *Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der normale verzadigden-dennp-en vloeistoflijnen*. Amsterdam, 1880.

Ce Mémoire se trouve aussi dans la traductien publiée par Roth de l'Ouvrage : *Over de continuiteit van den gas-en vloeistoftoestand*. Leipzig, 1881.

à publier complètement ses calculs et les équations finales qui en résultent, parce que les premiers sont trop longs, et que les dernières, trop embrouillées, ne s'appliquent d'ailleurs qu'à une partie restreinte des courbes. Mais il a réuni une série de conclusions importantes qu'il en a déduites. Planck [1] a publié récemment un autre travail, plein de valeur, sur le même sujet; dans ce Mémoire sont exposées les équations générales, aussi bien que leur application particulière à l'acide carbonique.

Je m'étais déjà occupé du même sujet longtemps avant de connaître ces recherches ; la difficulté des calculs numériques que nécessite la comparaison des formules théoriques avec les faits d'expérience a seule retardé la publication de mes travaux. Mais, aujourd'hui que les recherches de Van der Waals et de Planck sont publiées, je ne crois pas pouvoir retarder plus longtemps la publication des miennes; je demande la permission d'exposer d'abord dans ce Mémoire des formules générales, indépendantes de la nature de la substance étudiée, et une série de résultats numériques qui s'y rapportent. Je me propose de publier ensuite, dans un autre Mémoire, les applications de ces formules à des corps particuliers.

§ 2.

Dans mon Mémoire sur la manière dont se comporte l'acide carbonique, pour représenter la pression en fonction du volume et de la température, j'ai formé l'équation suivante, en complétant les formules proposées auparavant par d'autres auteurs :

$$(1) \qquad p = \mathrm{R}\,\frac{\mathrm{T}}{v-\alpha} - \frac{c}{\mathrm{T}(v+\beta)^2}.$$

---

[1] Planck, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 535; 1881.

p, v, T représentent la pression, le volume spécifique et la température absolue; R, c, α, β représentent des constantes. J'avais tout d'abord établi cette formule pour l'*acide carbonique* seul, par comparaison avec les expériences d'Andrews; j'avais ajouté seulement, à titre de supposition, que, par des changements dans les valeurs des constantes et sans autre modification, cette formule devait s'appliquer aux autres gaz. Mais, en cherchant ensuite à l'appliquer à diverses substances pour lesquelles il existe des séries étendues et certaines de données expérimentales, à la vapeur d'eau, par exemple, je m'aperçus qu'il était impossible d'obtenir une concordance satisfaisante sans faire subir à la formule une modification plus profonde. Il s'agissait d'une modification dont l'idée s'était déjà présentée à mon esprit, alors que je m'occupais de l'acide carbonique; mais l'incertitude des données expérimentales sur lesquelles j'aurais eu à l'appuyer m'avait contraint d'abandonner cette pensée. Ce changement consiste en effet à remplacer le rapport $\frac{c}{T}$, qui figure au second membre, par une fonction plus générale de la température, contenant un plus grand nombre de constantes arbitraires.

Pour l'exposé général que j'ai en vue de faire ici, il nous est inutile de connaître plus exactement cette fonction de la température : il nous suffira provisoirement de la désigner par une nouvelle lettre. Au lieu de choisir cette nouvelle lettre, de telle sorte qu'elle remplace simplement le rapport $\frac{c}{T}$, il est plus commode pour les calculs de la définir de telle sorte qu'elle remplace une autre quantité contenant ce rapport. Donnons pour cela à l'équation (1) la forme suivante :

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{c}{RT^2(v + \beta)^2},$$

et remplaçons-y le rapport

$$\frac{c}{RT^2}$$

par

$$\frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta}.$$

θ représente ici la fonction de la température, que nous laissons indéterminée; pour le moment, nous pouvons dire seulement que, pour $T = 0$, elle prend la valeur 0, et que pour la température critique elle prend la valeur 1. Par cette substitution, l'équation précédente devient

$$(2) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta(v+\beta)^2}.$$

Pour appliquer cette équation à la vaporisation, nous désignerons par P la tension de la vapeur saturée; nous représenterons les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide soumis à la pression qu'elle exerce par les symboles s et σ, dont je fais communément usage. Comme, d'ailleurs, l'équation doit s'appliquer aussi bien au liquide qu'à la vapeur saturée, nous pouvons en déduire les deux équations suivantes :

$$(3) \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta(\sigma+\beta)^2},$$

$$(4) \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{s-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta(s+\beta)^2}.$$

Nous avons ensuite à exprimer que le travail extérieur développé pendant la vaporisation est égal à celui que l'on obtiendrait pour le même accroissement de volume si la pression suivait dans ses variations la courbe isotherme théorique, et l'équation qui répond à cette courbe. Pour cela il nous suffit d'écrire

$$P(s-\sigma) = \int_\sigma^s p\,dv.$$

Après avoir remplacé p par sa valeur déduite de l'équation (2) et avoir effectué l'intégration, nous divisons par RT les deux membres de l'équation obtenue et nous trouvons

$$(5)\quad \frac{P}{RT}(s-\sigma) = \log\frac{s-\alpha}{\sigma-\alpha} - \frac{27(\alpha+\beta)}{8\theta}\left(\frac{1}{\sigma+\beta} - \frac{1}{s+\beta}\right).$$

Pour faciliter les calculs, nous emploierons encore quelques notations simples que voici :

$$(6)\quad \begin{cases} \Pi = \dfrac{P}{RT}, & \gamma = \alpha + \beta, \\ w = \sigma - \alpha, & W = s - \alpha. \end{cases}$$

Les équations (3), (4) et (5) s'écrivent alors de la manière suivante :

$$(I)\quad \Pi = \frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\theta(w+\gamma)^2},$$

$$(II)\quad \Pi = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\theta(W+\gamma)^2},$$

$$(III)\quad \Pi(W-w) = \log\frac{W}{w} - \frac{27\gamma}{8\theta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right).$$

Telles sont les trois équations que l'on a à employer dans les calculs; elles déterminent en effet les valeurs Π, w et W qui correspondent à chaque valeur de θ; si d'ailleurs θ est connu en fonction de T, on est conduit par là à la détermination des valeurs de Π, w et W qui correspondent à chaque valeur de T.

§ 3.

Si l'on voulait conduire les calculs de manière à déterminer directement Π, w et W en fonction de θ, on serait amené à traiter une équation transcendante que l'on ne sait pas résoudre. Il vaut mieux, comme Planck le dit très justement, déterminer d'abord les quatre quantités Π, w,

W et θ en fonction d'une nouvelle variable convenablement choisie. Planck a pris pour nouvelle variable une quantité angulaire φ, à laquelle il adjoint une autre grandeur r; au moyen de ces deux grandeurs, il exprime W et w par les équations suivantes :

$$W = r\cos^2\frac{\varphi}{2}, \quad w = r\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Dans mes calculs, j'ai pris simplement pour variable auxiliaire la quantité $\log\frac{W}{w}$, qui figure dans l'équation (III); c'est cette quantité que j'ai désignée par λ.

Mais, avant d'introduire cette notation dans les équations ci-dessus mentionnées, nous leur ferons subir une nouvelle modification. Des équations (I) et (II) on déduit immédiatement

$$\frac{1}{w} - \frac{27\gamma}{8\theta(w+\gamma)^2} = \frac{1}{W} - \frac{27\gamma}{8\theta(W+\gamma)^2}.$$

Il en résulte

$$\frac{27\gamma}{8\theta} = \frac{\frac{1}{w} - \frac{1}{W}}{\frac{1}{(w+\gamma)^2} - \frac{1}{(W+\gamma)^2}}$$

ou bien, sous une autre forme,

$$(7) \qquad \frac{27\gamma}{8\theta} = \frac{(W+\gamma)^2(w+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)}.$$

En reportant dans l'équation (I) cette valeur de $\frac{27\gamma}{8\theta}$, on obtient

$$\Pi = \frac{1}{w} - \frac{(W+\gamma)^2}{Ww(W+w+2\gamma)}.$$

Cette expression peut se mettre sous la forme suivante :

$$(8) \qquad \Pi = \frac{1}{W+w+2\gamma}\left(1 - \frac{\gamma^2}{Ww}\right).$$

Quant à l'équation (III), que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$\log\frac{W}{w} = \Pi(W - w) + \frac{27\gamma}{8\theta}\left(\frac{1}{w+\gamma} - \frac{1}{W+\gamma}\right),$$

elle devient, en remplaçant $\frac{27\gamma}{8\theta}$ et Π par leurs valeurs déduites des équations (7) et (8) et en effectuant quelques réductions,

$$(9) \qquad \log\frac{W}{w} = \frac{(W-w)(2Ww + \gamma W + \gamma w)}{Ww(W + w + 2\gamma)}.$$

C'est à cette dernière relation que nous appliquerons l'égalité

$$(10) \qquad \lambda = \log\frac{W}{w},$$

et l'égalité qui s'en déduit

$$(11) \qquad W = we^{\lambda}.$$

Nous obtiendrons alors

$$\lambda = (e^{\lambda} - 1)\frac{2we^{\lambda} + \gamma(e^{\lambda} + 1)}{e^{\lambda}[w(e^{\lambda} + 1) + 2\gamma]},$$

équation qu'on peut encore écrire

$$(12) \qquad \lambda = (1 - e^{-\lambda})\frac{2w + \gamma(1 + e^{-\lambda})}{w(1 + e^{-\lambda}) + 2\gamma e^{-\lambda}}.$$

Cette équation peut se résoudre par rapport à w et s'écrire

$$(13) \qquad w = \gamma\frac{1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda}}.$$

En portant cette valeur dans l'équation (11), il vient immédiatement

$$(14) \qquad W = \gamma e^{\lambda}\frac{1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda}}{\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda}}.$$

Pour calculer la quantité Π, on peut, si les quantités W et w sont déjà calculées, se servir de l'équation (8). Mais, si l'on veut exprimer Π en fonction de λ, il faut, dans l'équation (8), remplacer W et w par leurs expressions données par les égalités (13) et (14); il vient alors, après quelques réductions,

$$(15)\quad \Pi = \frac{e^{-\lambda}[\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda}][(1 - e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda}]}{\gamma(1 - e^{-\lambda})(1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}.$$

Enfin, pour calculer la dernière quantité θ, on déduit de l'équation (7)

$$(16)\qquad \theta = \frac{27\gamma}{8}\,\frac{\mathrm{W}w(\mathrm{W} + w + 2\gamma)}{(\mathrm{W} + \gamma)^2(w + \gamma)^2}.$$

Si, dans cette équation, on remplace W et w par leurs valeurs déduites de (13) et (14), on obtient

$$(17)\quad \theta = \frac{27}{8}\,\frac{[\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda}](1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda})^2}{(1 - e^{-\lambda})(\lambda - 1 + e^{-\lambda})^2(1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda})^2}.$$

Les équations (13), (14), (15) et (17) conduisent au résultat que l'on voulait atteindre; elles permettent d'exprimer les quatre quantités w, W, Π et θ en fonction d'un même paramètre λ.

§ 4.

Lorsqu'on cherche à développer les expressions ainsi trouvées en séries ordonnées suivant les puissances croissantes de λ, on se trouve en présence d'une particularité remarquable. Dans presque tous les facteurs qui figurent aux numérateurs et aux dénominateurs, les termes indépendants de λ et les termes qui renferment les puissances les moins élevées de λ s'évanouissent, en sorte que les numérateurs et les dénominateurs de ces fractions contiennent à la fois en facteurs des puissances supérieures de λ, qui disparaissent d'elles-mêmes dans les rapports.

Chacun de ces facteurs se développe en série de la manière suivante :

$$1 - e^{-\lambda} = \lambda\left(1 - \frac{1}{2!}\lambda + \frac{1}{3!}\lambda^2 - \frac{1}{4!}\lambda^3 + \frac{1}{5!}\lambda^4 - \ldots\right),$$

$$\lambda - 1 + e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{1}{3!}\lambda + \frac{1}{4!}\lambda^2 - \frac{1}{5!}\lambda^3 + \frac{1}{6!}\lambda^4 - \ldots\right),$$

$$1 - e^{-\lambda} - \lambda e^{-\lambda} = \lambda^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{2}{3!}\lambda + \frac{3}{4!}\lambda^2 - \frac{4}{5!}\lambda^3 + \frac{5}{6!}\lambda^4 - \ldots\right),$$

$$\lambda - 2 + (\lambda + 2)e^{-\lambda} = \lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{3}{5!}\lambda^2 - \frac{4}{6!}\lambda^3 + \frac{5}{7!}\lambda^4 - \ldots\right),$$

$$1 - 2\lambda e^{-\lambda} - e^{-2\lambda} = 2\lambda^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{4}{4!}\lambda + \frac{11}{5!}\lambda^2 - \frac{26}{6!}\lambda^3 + \frac{57}{7!}\lambda^4 - \ldots\right),$$

$$(1 - e^{-\lambda})^2 - \lambda^2 e^{-\lambda} = \lambda^4\left(\frac{1}{2.3!} - \frac{2}{4!}\lambda + \frac{16}{3.5!}\lambda^2 - \frac{12}{6!}\lambda^3 + \frac{99}{4.7!}\lambda^4 - \ldots\right).$$

Reportons ces expressions dans les équations (13) et (14) ; effectuons les multiplications et les divisions qui y sont indiquées, nous obtenons :

$$(18)\quad w = \gamma\left(2 - \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 - \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 - \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \ldots\right);$$

$$(19)\quad W = \gamma\left(2 + \lambda + \frac{3}{2.5}\lambda^2 + \frac{1}{3.5}\lambda^3 + \frac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \frac{1}{3.5^2.7}\lambda^5 + \ldots\right).$$

On remarquera ce fait, dont on peut d'ailleurs, par une autre voie, démontrer la nécessité : les termes renfermant les puissances paires de λ sont les mêmes dans les deux expressions ; les termes qui renferment les puissances impaires ne diffèrent que par le signe qui les précède. On peut, d'après cela, introduire deux nouvelles quantités, M et N, qui ne renferment que des puissances paires de λ, et qui sont :

$$(20)\quad \begin{cases} M = \gamma\left(2 + \dfrac{3}{2.5}\lambda^2 + \dfrac{17}{2^3.5^2.7}\lambda^4 + \ldots\right), \\ N = \gamma\left(1 + \dfrac{1}{3.5}\lambda^2 + \dfrac{1}{3.5^2.7}\lambda^4 + \ldots\right). \end{cases}$$

On aura alors

$$(21) \qquad w = M - N\lambda,$$

$$(22) \qquad W = M + N\lambda.$$

De ces deux dernières équations, il résulte

$$(23) \qquad W + w = 2M,$$

$$(24) \qquad Ww = M^2 - N^2\lambda^2,$$

ce qui démontre que la somme et le produit des deux quantités W et w ne renferment que des puissances paires de λ. Comme, dans les expressions de Π et de θ fournies par les équations (8) et (16), les quantités W et w n'entrent que par leur somme et leur produit, il s'ensuit que les quantités Π et θ ne contiennent que des puissances paires de λ. Il résulte de là qu'au voisinage de la température critique, alors que λ tend vers zéro, les quantités Π et θ se comportent tout autrement que les quantités W et w. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

§ 5.

Les équations précédentes expriment les quatre quantités w, W, Π et θ en fonction de λ; elles déterminent naturellement, d'une manière indirecte, la relation qui existe entre chacune des trois quantités w, W, Π et la quantité θ. Mais cette détermination indirecte, par l'intermédiaire d'une troisième quantité, n'atteint que d'une manière incomplète le but que nous nous sommes proposé. Dans les recherches que l'on fait sur la vaporisation, on considère ordinairement la température comme une donnée, et l'on veut immédiatement en déduire la tension de la vapeur et les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide. Il nous faut donc compléter dans ce sens notre procédé de détermination. Dans les considérations précédentes, ce n'est pas la température qui entre d'une manière explicite, mais bien une fonction de la température, θ,

encore indéterminée. C'est donc en fonction de cette quantité θ, variable avec la température, que nos inconnues doivent être provisoirement calculées; proposons-nous de trouver une méthode permettant de déduire le plus simplement possible de chaque valeur de θ les valeurs correspondantes de w, W, Π. C'est pour parvenir à ce but que j'ai calculé une Table qui contient les valeurs de θ de centième en centième, et donne les valeurs correspondantes de λ. Cette Table permet, par un calcul d'interpolation facile, de déterminer la valeur de λ qui correspond à une valeur de θ arbitrairement choisie; lorsqu'on connaît λ, on peut, à l'aide des formules précédentes, calculer directement w, W et Π.

Pour calculer cette Table, j'ai d'abord développé λ en série ordonnée suivant les puissances croissantes d'une quantité qui dépende de θ. La quantité suivante :

$$(25) \qquad x = \sqrt{1-\theta},$$

me paraît propre à cet objet. Elle tend vers zéro, comme λ, au voisinage de la température critique. La série dont il s'agit est la suivante :

$$(26) \quad \lambda = 6x + 3,24x^3 + 2,8801716x^5 + 2,885628x^7 + \ldots$$

Avant de nous occuper de l'application de cette série à nos calculs, nous ferons une remarque qui résulte de la forme de cette série, et se rattache à celle qui a été faite à la fin du paragraphe précédent. On voit que cette série ne contient que les puissances impaires de x; il en résulte que les séries qui ne renferment que λ^2 ne doivent contenir que des puissances paires de x. Or on a vu plus haut que la quantité Π, développée suivant les puissances de λ, ne renferme que des puissances paires de λ; dès lors, d'après ce qui précède, développée par rapport à x, elle ne peut contenir que des puissances paires de x. Au contraire, les quantités w et W, développées en séries, renfermeront

aussi des termes de degré impair, et, parmi ceux-ci, un terme du premier degré.

De l'équation (25) on déduit pour les dérivées de x et de x^2 par rapport à θ les expressions suivantes :

$$(27) \qquad \frac{dx}{d\theta} = -\frac{1}{\sqrt{1-\theta}}, \quad \frac{d(x^2)}{d\theta} = -1.$$

Ces deux dérivées ne se comportent pas de même au voisinage de la température critique, pour laquelle $\theta = 1$; la première croît indéfiniment, tandis que la seconde reste finie. D'après ce qui a été dit plus haut, la même différence doit exister entre les dérivées de w et de W et la dérivée de Π. On peut ajouter à cela qu'il en est forcément de même des dérivées prises par rapport à T; il en résulte qu'au voisinage de la température critique les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur éprouvent des variations infiniment grandes par rapport à la variation de la température, tandis que la variation de la tension de vapeur saturée reste finie par rapport à la variation de température. Cette différence caractéristique a déjà été remarquée par Van der Waals.

A l'aide de la série précédente j'ai calculé les valeurs de λ pour chaque valeur de θ et de x, avec une approximation suffisante pour le degré d'exactitude désiré. Pour les valeurs les plus grandes de x, qui correspondent aux moindres valeurs de θ, je suis revenu à l'équation (17). Cette équation permet de calculer la valeur de θ qui correspond à une valeur déterminée de λ; inversement, par l'emploi d'une méthode d'approximation, elle peut servir à déterminer la valeur de λ qui correspond à une valeur déterminée de θ.

La Table ainsi calculée est reproduite ci-après; pour faciliter les calculs d'interpolation, on a inscrit dans cette Table les différences entre deux nombres consécutifs. On peut, comme on l'a dit, déduire de cette Table la valeur

de λ qui correspond à une valeur déterminée de θ; puis, au moyen de cette valeur et des équations établies précédemment, calculer les valeurs correspondantes de w, W et Π.

Après avoir calculé, une fois pour toutes, la Table qui renferme les valeurs de λ, on calculera sans difficulté des Tables analogues pour w, W et Π; ces Tables donneront les valeurs de ces trois quantités qui correspondent à des valeurs données de θ.

θ.	λ.	Δ.	θ.	λ.	Δ.
0..........	∞	″	0,54......	5,8612	0,1334
0,05.......	67,4947	″	0,55.......	5,7278	0,1300
0,10.......	33,7185	3,0716	0,56.......	5,5978	0,1269
0,11.......	30,6469	2,5602	0,57.......	5,4709	0,1240
0,12.......	28,0867	2,1670	0,58	5,3469	0,1213
0,13.......	25,9197	1,8579	0,59.......	5,2256	0,1188
0,14.......	24,0618	1,6107	0,60.......	5,1068	0,1164
0,15.......	22,4511	1,4099	0,61.......	4,9904	0,1143
0,16.......	21,0412	1,2444	0,62.......	4,8761	0,1122
0,17.......	19,7968	1,1067	0,63.......	4,7639	0,1104
0,18.......	18,6901	0,9906	0,64	4,6535	0,1087
0,19.......	17,6995	0,8921	0,65.......	4,5448	0,1071
0,20.......	16,8074	0,8074	0,66	4,4377	0,1056
0,21.......	16,0000	0,7345	0,67.......	4,3321	0,1042
0,22.......	15,2655	0,6711	0,68.......	4,2279	0,1031
0,23.......	14,5944	0,6156	0,69.......	4,1248	0,1019
0,24.......	13,9788	0,5669	0,70.......	4,0229	0,1009
0,25.......	13,4119	0,5237	0,71	3,9220	0,1001
0,26.......	12,8882	0,4854	0,72.......	3,8219	0,0994
0,27.......	12,4028	0,4512	0,73.......	3,7225	0,0987
0,28.......	11,9516	0,4207	0,74.......	3,6238	0,0983
0,29.......	11,5309	0,3933	0,75.......	3,5255	0,0978
0,30.......	11,1376	0,3685	0,76	3,4277	0,0976
0,31.......	10,7691	0,3461	0,77.......	3,3301	0,0974
0,32.......	10,4230	0,3259	0,78.......	3,2327	0,0974
0,33.......	10,0971	0,3075	0,79.......	3,1353	0,0977
0,34.......	9,7896	0,2907	0,80.......	3,0376	0,0978
0,35.......	9,4989	0,2754	0,81	2,9398	0,0984
0,36.......	9,2235	0,2614	0,82.......	2,8414	0,0990
0,37.......	8,9621	0,2486	0,83.......	2,7424	0,0999
0,38.......	8,7135	0,2368	0,84.......	2,6425	0,1009
0,39.......	8,4767	0,2260	0,85.......	2,5416	0,1023
0,40.......	8,2507	0,2159	0,86.......	2,4393	0,1039
0,41.......	8,0348	0,2068	0,87.......	2,3354	0,1059
0,42.......	7,8280	0,1984	0,88.......	2,2295	0,1083
0,43.......	7,6296	0,1904	0,89.......	2,1212	0,1112
0,44.......	7,4392	0,1831	0,90.......	2,00995	0,11478
0,45.......	7,2561	0,1764	0,91.......	1,89517	0,11913
0,46.......	7,0797	0,1701	0,92.......	1,77604	0,12457
0,47.......	6,9096	0,1643	0,93	1,65147	0,13146
0,48.......	6,7453	0,1589	0,94.......	1,52001	0,14045
0,49.......	6,5864	0,1538	0,95.......	1,37956	0,15268
0,50.......	6,4326	0,1492	0,96.......	1,22688	0,17035
0,51.......	6,2834	0,1447	0,97.......	1,05653	0,19867
0,52.......	6,1387	0,1407	0,98.......	0,85786	0,25459
0,53.......	5,9980	0,1368	0,99.......	0,60327	0,60827
0,54.......	5,8612		1..........	0	

SECOND MÉMOIRE [1].

§ 1.

J'ai établi l'équation suivante pour déterminer la pression d'un gaz en fonction de la température et du volume; c'est une généralisation de l'équation que j'avais donnée précédemment pour l'acide carbonique [2] :

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{27\gamma(\alpha+\beta)}{8\theta(v+\beta)^2}. \tag{1}$$

p désigne la pression et v le volume; T est la température absolue, c'est-à-dire la somme $273 + t$, t représentant la température comptée à partir du zéro usuel. R est une constante que l'on a déjà rencontrée dans l'expression habituelle de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac; α et β représentent deux autres constantes. Dans ce qui va suivre, leur somme sera désignée par γ; θ représente une fonction de la température, qui, pour $T = 0$, a la valeur zéro; qui prend la valeur 1 pour la température critique, mais qui, dans toute autre circonstance, doit être provisoirement regardée comme inconnue.

Il va de soi que nous donnerons à cette équation une forme plus simple en réunissant sous un même signe cette fonction de la température et les facteurs constants qui figurent dans le même terme.

Posons en effet

$$\Theta = \frac{8\theta}{27(\alpha+\beta)} = \frac{8\theta}{27\gamma}. \tag{2}$$

---

(1) *Annalen der Physik und Chemie de G. Wiedemann.* Nouvelle série, t. XIV, p. 692.

(2) Voir même volume de ces *Annales*, p. 358.

L'équation précédente devient alors

$$(3) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta(v + \beta)^2}.$$

La fonction de la température Θ qui figure dans cette équation est liée à la fonction de la température θ qui figure dans la première par une relation ; cette relation devient évidente si l'on observe que la valeur que Θ prend pour la température critique, valeur que nous représenterons par Θ_c, s'obtient en faisant $\theta = 1$ dans l'équation (2), ce qui donne

$$(4) \qquad \Theta_c = \frac{8}{277}.$$

En conséquence, on peut écrire

$$(5) \qquad \theta = \frac{\Theta}{\Theta_c}.$$

Pour appliquer l'équation (1) à une vapeur saturée, nous désignerons par P la tension de vapeur saturée, et par Π le rapport $\frac{P}{RT}$. Suivant une notation fréquemment employée, nous désignerons par s et σ les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide soumis à la pression de cette vapeur. Chacune des différences $s - \alpha$, $\sigma - \alpha$ sera désignée par un symbole unique W, w.

Pour déterminer Π, W, w en fonction de θ, on exprimera immédiatement ces quatre quantités en fonction du paramètre

$$\lambda = \log \frac{W}{w},$$

et, pour faciliter les calculs ultérieurs, on dressera une Table donnant pour chaque valeur de θ la valeur correspondante de λ. J'ajouterai que, cette Table une fois calculée pour λ, il n'y a plus aucune difficulté à dresser une Table

analogue pour Π, W et w. Je me permettrai de donner ci-après ce Tableau.

Auparavant, toutefois, il y a une remarque à faire.

Nous avons désigné par Π_c, W_c et w_c les valeurs que Π, W, w prennent pour la température critique, c'est-à-dire pour $\lambda = 0$. D'après les relations que j'ai établies au § 3 de mon précédent Mémoire, et que j'ai mentionnées plus haut, si l'on tient compte en outre des séries contenues dans le § 4, ces valeurs se présentent sous la forme suivante :

$$\Pi_c = \tfrac{1}{8}\gamma, \quad W_c = 2\gamma, \quad w_c = 2\gamma. \tag{6}$$

On peut donc regarder la détermination de ces trois quantités, ainsi que la détermination de Θ_c, comme dépendant immédiatement de la détermination de la constante γ. On est amené ainsi à considérer les rapports

$$\frac{\Pi}{\Pi_c}, \quad \frac{W}{W_c} \quad \text{et} \quad \frac{w}{W_c}.$$

Ce sont ces rapports dont les valeurs sont inscrites dans la Table vis-à-vis des valeurs graduellement croissantes du rapport $\frac{\Theta}{\Theta_c}$ auxquelles elles correspondent. Ce dernier rapport était précédemment représenté par θ.

$\theta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$.	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$.	Δ.	$\frac{W}{W_c}$.	Δ.	$\frac{w}{w_c}$.	Δ.
0,20...	0,0000059	67	672780	355440	0,033767	1947
0,21...	0,0000126	123	317340	156660	0,035714	1978
0,22 ..	0,0000249	213	160680	74175	0,037692	2008
0,23...	0,0000462	352	86505	37365	0,039700	2040
0,24. .	0,0000814	553	49140	19878	0,041740	2072
0,25...	0,0001367	834	29263	11097	0,043812	2106
0,26...	0,0002201	1215	18166	6464	0,045918	2141
0,27...	0,0003416	1715	11702	3912,3	0,048059	2176
0,28...	0,0005131	2352	7789,7	2449,8	0,050235	2213
0,29...	0,0007483	3144	5339,9	1581,6	0,052448	2253
0,30...	0,0010627	4111	3758,3	1049,7	0,054701	2290
0,31...	0,0014738	5264	2708,6	714,0	0,056991	2330
0,32...	0,0020002	6619	1994,6	497,2	0,059321	2374
0,33...	0,0026621	8187	1497,4	353,2	0,061695	2418
0,34...	0,0034808	9972	1144,2	255,79	0,064113	2462
0,35...	0,0044780	11983	888,41	188,44	0,066575	2508
0,36...	0,0056763	14224	699,97	141,07	0,069083	2555
0,37...	0,0070987	16693	558,90	107,17	0,071638	2608
0,38. .	0,0087680	19380	451,73	82,49	0,074245	2658
0,39...	0,010706	2230	369,24	64,30	0,076903	2709
0,40...	0,012936	2543	304,94	50,69	0,079612	2767
0,41...	0,015479	2877	254,25	40,41	0,082379	2822
0,42...	0,018356	3233	213,84	32,54	0,085201	2883
0,43...	0,021589	3604	181,30	26,43	0,088084	2944
0,44...	0,025193	3994	154,87	21,65	0,091028	3009
0,45...	0,029187	4402	133,22	17,88	0,094037	3075
0,46...	0,033589	4824	115,34	14,89	0,097112	3148
0,47...	0,038413	5267	100,45	12,497	0,10026	321
0,48...	0,043680	5718	87,953	10,532	0,10347	329
0,49...	0,049398	6179	77,421	8,945	0,10676	337
0,50...	0,055577	6655	68,476	7,640	0,11013	345
0,51...	0,062232	7140	60,836	6,561	0,11358	354
0,52...	0,069372	7632	54,275	5,663	0,11712	362
0,53...	0,077004	8135	48,612	4,914	0,12074	371
0,54...	0,085139	8644	43,698	4,284	0,12445	381
0,55...	0,093783	9157	39,414	3,750	0,12826	391
0,56...	0,10294	967	35,664	3,295	0,13217	402
0,57. .	0,11261	1020	32,369	2,909	0,13619	412
0,58...	0,12281	1072	29,460	2,576	0,14031	425
0,59...	0,13353	1125	26,884	2,289	0,14456	437
0,60...	0,14478	1179	24,595	2,046	0,14893	447
0,61...	0,15657		22,549		0,15340	

$\vartheta = \frac{\Theta}{\Theta_c}$.	$\frac{\Pi}{\Pi_c}$.	Δ.	$\frac{W}{W_c}$.	Δ.	$\frac{w}{w_c}$.	Δ.
0,61...	0,15657	1230	22,549	1,829	0,15340	463
0,62...	0,16887	1284	20,720	1,642	0,15803	476
0,63...	0,18171	1337	19,078	1,478	0,16279	491
0,64...	0,19508	1391	17,700	1,335	0,16770	507
0,65...	0,20899	1444	16,265	1,209	0,17277	524
0,66...	0,22343	1494	15,056	1,098	0,17801	540
0,67...	0,23837	1548	13,958	998	0,18341	560
0,68...	0,25385	1600	12,960	911	0,18901	578
0,69...	0,26985	1652	12,049	832	0,19479	600
0,70...	0,28637	1703	11,217	763	0,20079	623
0,71...	0,30340	1754	10,454	7007	0,20702	645
0,72...	0,32094	1806	9,7533	6447	0,21347	672
0,73...	0,33900	1855	9,1086	5946	0,22019	698
0,74...	0,35755	1906	8,5140	5494	0,22717	728
0,75...	0,37661	1956	7,9646	5085	0,23445	759
0,76...	0,39617	2004	7,4561	4717	0,24204	793
0,77...	0,41621	2051	6,9844	4377	0,24997	830
0,78...	0,43672	2100	6,5467	4078	0,25827	870
0,79...	0,45772	2147	6,1389	3801	0,26697	915
0,80...	0,47919	2196	5,7588	3554	0,27612	961
0,81...	0,50115	2242	5,4034	3323	0,28573	1014
0,82...	0,52357	2285	5,0711	3115	0,29587	1072
0,83...	0,54642	2333	4,7596	2927	0,30659	1138
0,84...	0,56975	2377	4,4669	2755	0,31797	1207
0,85...	0,59352	2422	4,1914	2597	0,33004	1289
0,86...	0,61774	2463	3,9317	2452	0,34293	1382
0,87...	0,64237	2508	3,6865	2324	0,35675	1485
0,88...	0,66745	2552	3,4541	2208	0,37160	1604
0,89...	0,69297	2592	3,2333	2102	0,38764	1744
0,90...	0,71889	2634	3,0231	2005	0,40508	1914
0,91...	0,74523	2677	2,8226	1926	0,42422	2106
0,92...	0,77200	2713	2,6300	1850	0,44528	2360
0,93...	0,79913	2755	2,4450	1793	0,46888	2664
0,94...	0,82668	2793	2,2657	1751	0,49552	3066
0,95...	0,85461	2833	2,0906	1730	0,52618	3607
0,96...	0,88294	2870	1,9176	1740	0,56225	4394
0,97...	0,91164	2909	1,7436	1801	0,60619	5684
0,98...	0,94073	2945	1,5635	2008	0,66303	8239
0,99...	0,97018	2982	1,3627	3627	0,74542	25458
1......	1		1		1	

§ 2.

La Table précédente fournit pour toutes les substances des valeurs proportionnelles aux quantités Π, W, w, en fonction d'une certaine quantité Θ. Cette dernière est elle-même une fonction de la température, dont la forme n'a pas encore été définie.

La forme de la relation qui lie chacune de ces quantités à la *température elle-même*, et le degré de ressemblance que présentent ces relations pour des substances différentes [1], dépendent de la marche de cette fonction de la température.

Dans mes recherches, j'avais pris tout d'abord pour point de départ la supposition suivante : il est possible de représenter cette fonction de la température par une expression qui ne renferme qu'une seule constante, variable avec la nature du corps ; mais de nouvelles considérations m'ont amené à reconnaître qu'une hypothèse aussi simple ne peut conduire à une concordance suffisante avec l'expérience.

Après de nombreux essais, la forme d'équation que voici m'a semblé, plus que toute autre, propre à exprimer

---

(1) Il y a déjà longtemps que j'ai énoncé deux lois relatives à cette relation (*Pogg. Ann.*, t. LXXXII, p. 273 ; 1851. — *Abhandlungensammlung*, t. I, p. 119 ; 1864. — *Théor. mécan. de la Chal.* trad. Folie, t. I, p. 123). On nomme *températures correspondantes* les températures qui, pour deux liquides différents, correspondent à des tensions de vapeur égales. D'après Dalton, *la différence entre les températures correspondantes de deux liquides est toujours la même*. Groshans (*Pogg. Ann.*, t. LXXVIII, p. 119 ; 1849), a fait reposer une équation sur l'hypothèse suivante : si l'on compte les températures à partir de — 273° C., *les températures correspondantes de deux liquides sont dans un rapport constant*. De ces deux lois, la seconde s'éloigne moins des résultats de l'expérience que la première. Elle s'en éloigne pourtant trop pour qu'on puisse lui accorder la signification d'une loi physique exacte.

le rapport $\frac{\Theta}{\Theta_c}$, que nous avons désigné par θ :

$$(7) \qquad \frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T_n} - b.$$

a, b et n sont des constantes qui, pour des substances différentes, ont des valeurs différentes.

Il s'agit maintenant de déterminer les valeurs de ces constantes pour certaines substances particulières.

En ce qui concerne l'acide carbonique, j'ai établi spécialement pour lui une formule dans laquelle j'ai donné une forme très simple à la fonction de la température Θ. Pour obtenir cette forme, il suffit de faire, dans l'équation (7), $b = 0$ et $n = 2$: cette équation devient alors

$$\frac{\Theta_c}{\Theta} = \frac{a}{T^2}.$$

On peut ainsi écrire

$$\Theta = T^2 \times \text{const.}$$

Lorsque j'ai publié cette formule, j'ai fait remarquer que j'avais cherché à faire disparaître certaines différences qui subsistent entre cette formule et les résultats des expériences d'Andrews par l'emploi d'une fonction plus compliquée de la température. Mais j'ai dû y renoncer, à cause de l'incertitude qui plane sur ces résultats.

Ce que j'ai dit alors au sujet des résultats d'observation dont il s'agit conserve encore aujourd'hui toute sa valeur. Il est à remarquer, en particulier, que les expériences d'Andrews portent uniquement sur les températures supérieures à 0° ; la formule, au contraire, s'applique également entre 0° et la température de — 57°, qui correspond au point de solidification de l'acide carbonique. Par conséquent, pour déterminer les constantes, il serait nécessaire de posséder des données expérimentales relatives à de semblables températures.

Nous possédons, il est vrai, une série de mesures de tensions de vapeur saturée de l'acide carbonique; cette série, publiée par Regnault ([1]), ne s'étend pas jusqu'à — 57°; mais du moins, elle part de — 25°. Malheureusement, d'importantes causes d'erreur paraissent dominer les recherches par lesquelles Regnault a obtenu ces nombres. Les tensions citées par Regnault, pour les températures supérieures à 0°, s'écartent notablement des résultats obtenus par Andrews ([2]). Un fait est surtout frappant : Regnault prétend avoir mesuré les tensions de vapeur saturée de l'acide carbonique jusqu'à 42°, tandis que nous savons maintenant, par les recherches d'Andrews, qu'à partir de 31° il n'existe plus de tension de vapeur saturée de l'acide carbonique, puisqu'on n'observe plus de condensation.

Dans ces circonstances, je crois bon de regarder, au moins provisoirement, comme présentant une approximation suffisante, la formule que j'ai établie pour l'acide carbonique et que j'ai citée plus haut, et de n'entreprendre une détermination plus précise des constantes que lorsqu'on possédera des données expérimentales exactes sur les températures comprises entre 0° et le point de solidification de l'acide carbonique.

§ 3.

Il est une substance particulièrement appropriée à la comparaison des tensions de vapeur déterminées par la théorie avec les résultats de l'expérience ; cette substance, c'est l'éther.

Pour cette substance, nous possédons la série de tensions déterminées par Regnault ([3]), série qui s'étend de

([1]) Regnault, *Relat. des expér.*, etc., t. II, p. 625; 1862.
([2]) Andrews, *Proc. of the Roy. Soc.*, t. XXIII, p. 516; 1875.
([3]) Regnault, *Relat. des Expér.*, t. II, p. 393.

— 20° à 120° et dont l'exactitude ne peut être révoquée en doute. Nous possédons aussi une série de tensions mesurées par M. Sajotchewski ([1]); cette série s'étend depuis 100°, jusqu'à la température critique qui est de 190°.

Parmi ces tensions, résultant des observations, j'en ai choisi trois pour le calcul des constantes qui figurent dans l'équation (7); j'ai trouvé ainsi les nombres suivants :

$$a = 2665, \quad b = 0,76786, \quad n = 1,19233.$$

En se servant de ces nombres, on peut, en vertu de l'équation (7), calculer la valeur de $\frac{\Theta}{\Theta_c}$ qui correspond à chaque valeur de T. On pourra alors extraire de la Table la valeur correspondante de $\frac{\Pi}{\Pi_c}$. On peut écrire ce dernier rapport de la manière suivante : $\frac{PT_c}{P_cT}$; il en résulte que, P_c et T_c étant connus, P l'est aussi. J'ai calculé de la sorte les tensions de la vapeur pour une série de température échelonnées de 20° en 20°; je les ai réunies ci-dessous sous la rubrique P calculé. Pour faciliter la comparaison, j'ai disposé au-dessous, sous la rubrique P observé, les valeurs observées. Au-dessous de 100°, j'ai pris les valeurs observées par M. Regnault; au-dessous de 120°, les valeurs observées par M. Sajotchewsky. Pour 100° et 120°, j'ai pris les moyennes entre les résultats trouvés par ces deux observateurs.

([1]) Sajotchewsky, *Beibl.*, t. III, p. 741; 1879.

t.	$-20°$.	$0°$.	$20°$.	$40°$.	$60°$.	$80°$.
P calculé....	0,0881	0,2427	0,572	1,195	2,265	3,978
P observé....	0,0907	0,2426	0,569	1,193	2,270	3,977
Δ..........	−0,0026	+0,0001	+0,003	+0,002	−0,005	+0,001

t.	$100°$.	$120°$.	$140°$.	$160°$.	$180°$.	$190°$.
P calculé....	6,557	10,27	15,41	22,33	31,41	36,90
P observé...	6,549	10,28	15,42	22,34	31,90	36,90
Δ..........	+0,008	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,49	0

On voit que, la plupart du temps, l'accord entre les tensions observées et les tensions calculées est presque parfait. C'est seulement à la température de 180° qu'il se présente une différence dont la grandeur n'est pas négligeable; elle semble même fort insolite lorsqu'on la compare aux autres différences. On ne doit pas hésiter à l'attribuer à une inexactitude dans la valeur observée. Cela ressort avec la plus grande évidence du fait suivant. M. Sajotchewski lui-même, au moyen d'une formule empirique qu'il a établie sur les autres tensions de vapeur qu'il a mesurées, évalue à 31,56, au lieu de 31,90, la tension de la vapeur à la température de 180° ; cette correction réduit à 0,15 l'écart entre la valeur observée et la valeur donnée par notre Table.

De notre Table, on peut déduire les valeurs de $\frac{W}{W_c}$ et de $\frac{w}{w_c}$ comme on a déduit celles de $\frac{\Pi}{\Pi_c}$. Ces rapports une fois connus, pour en déduire les valeurs de W et de w, il faut connaître W_c et w_c; par conséquent, d'après l'égalité (6), il faut connaître la valeur de la constante γ; le calcul de cette dernière exige la connaissance de la constante R.

Voici comment on peut obtenir la valeur de cette constante.

D'après sa définition, la quantité R est inversement proportionnelle au poids spécifique de la substance prise à l'état de gaz parfait. Or la valeur de R est connue pour l'air atmosphérique (¹), elle est égale à 29,27. Si nous désignons par d la densité par rapport à l'air de la vapeur d'éther prise à l'état de gaz parfait, nous aurons, pour l'éther,

$$R = \frac{29,27}{d}.$$

Il y a maintenant lieu de se demander quelle densité on doit attribuer à la vapeur d'éther prise à l'état de gaz parfait. Je crois que l'on peut regarder comme telle la densité que l'on obtient en supposant, d'après la formule chimique de l'éther : $C^4H^{10}O$, que 1^{vol} d'oxygène et 10^{vol} d'hydrogène, combinés avec la proportion de carbone correspondante, donnent 2^{vol} de vapeur d'éther. On trouve ainsi pour densité 2,5604.

En faisant usage de cette densité et de l'équation précédente, on trouve

$$R = 11,4318.$$

Cette valeur se rapporte à 1^{kgr} de la substance considérée, d'éther dans le cas qui nous occupe; elle suppose que l'on prenne pour unité de volume le *mètre cube*, et pour unité de pression la *pression qu'un poids de* 1^{kgr}, *uniformément répandu sur* 1^{mq} *de surface, exerce sur cette surface*. Nous emploierons ces mêmes unités pour le calcul des autres constantes et des quantités s et σ.

(¹) R. CLAUSIUS, *Mecanische Wärmetheorie*, t. I, p. 55 (traduction française de Folie, p. 81).

Pour calculer γ, nous pouvons, en vertu de l'égalité (6), écrire :

$$\gamma = \frac{1}{8\pi_c} = \frac{RT_c}{8P_c}.$$

Servons-nous de valeurs que Sajotchewsky a trouvées pour la température critique et la tension qui lui correspond, et posons

$$T_c = 273 + 190 = 463 \quad \text{et} \quad P_c = 36,9 \times 10333.$$

Connaissant 2γ, on a par le fait même la valeur commune de W_c et de w_c. On déduit alors des rapports $\frac{W}{W_c}$, $\frac{w}{w_c}$, dont il a été question ci-dessus, les valeurs de W et de w. Si l'on veut maintenant déduire de ces dernières valeurs les volumes spécifiques désignés par s et σ, il sera nécessaire de connaître la constante α, puisque

$$s = W + \alpha \quad \text{et} \quad \sigma = w + \alpha.$$

Pour calculer α, le mieux est de prendre une valeur quelconque, déterminée par l'expérience, du volume spécifique du liquide, et d'en retrancher la valeur de w calculée pour la température dont il s'agit.

D'après Kopp, l'éther liquide a pour poids spécifique à 0° : 0,73658. Si l'on remarque que le volume spécifique σ se rapporte non pas à la pression de 1^{atm}, mais à la pression de 0,2426, on en déduit $\sigma = 0,0013578$. De même, à 20°, on a, d'après Kopp, $\sigma = 0,0014001$. En calculant α à l'aide de ces valeurs et en prenant la moyenne entre les deux valeurs très sensiblement concordantes ainsi obtenues, on trouve

$$\alpha = 0,0010876.$$

Remarquons également que la valeur de β se déduit du calcul de γ et de α, puisque $\beta = \gamma - \alpha$. On trouve ainsi

$$\beta = 0,0006476.$$

A l'aide des valeurs que nous avons trouvées pour les constantes, nous pouvons maintenant déduire des rapports $\frac{W}{W_c}$ et $\frac{w}{w_c}$ les grandeurs s et σ. Nous obtenons ainsi, pour la série de températures précédemment considérée, les valeurs suivantes :

t.	— 20°.	0°.	20°.	40°.	60°.	80°.
s	3,182	1,238	0,5562	0,2793	0,1524	0,08883
σ	0,001318	0,001356	0,001402	0,001455	0,001520	0,001600
t.	100°.	120°,	140°.	160°.	180°.	190°.
s	0,05417	0,03408	0,02175	0,01373	0,008016	0,004558
σ	0,001702	0,001837	0,02030	0,002335	0,002982	0,004558

On peut indiquer incidemment ici la forme que prend l'équation générale (3) par suite de la détermination de Θ.

D'après les égalités (7) et (4), on peut poser

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\Theta_c}(a\mathrm{T}^{-n} - b) = \frac{27}{8}(a\mathrm{T}^{-n} - b).$$

En outre, on peut, par l'introduction de nouvelles constantes, écrire plus brièvement

$$\frac{1}{\Theta} = \mathrm{AT}^{-n} - \mathrm{B}. \tag{10}$$

L'équation (3) devient alors

$$\frac{p}{\mathrm{RT}} = \frac{1}{v - a} - \frac{\mathrm{AT}^{-n} - \mathrm{B}.}{(v + \beta)^2} \tag{11}$$

Les valeurs des constantes A et B, relatives à l'éther, se

déduisent des valeurs déterminées plus haut pour a, b et γ, et se présentent sous la forme suivante :

$$A = 15,607, \quad B = 0,0044968.$$

§ 4.

Lorsqu'il s'agit de substances pour lesquelles on n'a pas encore pu étendre l'observation des tensions de vapeur jusqu'à la température critique, la détermination des constantes précédentes a, b et n présente des difficultés d'autant plus grandes que la plus élevée des températures auxquelles les expériences ont été faites s'éloigne davantage de la température critique.

Des variations dans la valeur des constantes, capables seulement de produire de faibles variations dans les valeurs calculées, tant qu'on reste dans l'intervalle des températures entre lesquelles les expériences ont été faites, peuvent, si la différence dont il s'agit est très considérable, entraîner une variation énorme dans les valeurs de la température critique et de la tension de vapeur qui lui correspond.

L'eau est une de ces substances. En prenant pour point de départ les mesures de tensions de vapeur de Regnault, mesures qui s'étendent au delà de 220°, j'ai cherché à déterminer les valeurs les plus vraisemblables des constantes, et, après plusieurs essais, je me suis arrêté aux nombres suivants :

$$a = 5210, \quad b = 0,85, \quad n = 1,24.$$

En faisant usage de ces nombres et de la condition suivante, pour la température de 100°, la tension de vapeur doit être de 1^{atm}; j'ai déduit de notre Table, comme je l'avais fait pour l'éther, les tensions de vapeur saturée pour une série de températures échelonnées de 20° en 20°.

Aussi loin que s'étendent les données expérimentales, je les ai inscrites en regard, pour faciliter la comparaison; pour cela, j'ai choisi les valeurs que Regnault a déduites directement des courbes construites par lui, valeurs qu'il regarde comme le résultat immédiat de ses observations. Dans le cas où il a donné deux valeurs obtenues au moyen de courbes différentes, j'en ai pris la moyenne.

Au-dessous des tensions observées se trouvent les différences entre celles-ci et les tensions calculées.

Enfin j'ai introduit dans cette Table les valeurs calculées pour *s*, valeurs dont il sera parlé plus bas.

t.	0°.	20°.	40°.	60°.	80°.	100°.
P calculé...	0,00574	0,02248	0,07183	0,1956	0,4665	1
P observé..	0,00605	0,02288	0,07225	0,1958	0,4666	1
Δ..........	0,00031	0,00040	0,00042	0,0002	0,0001	0
s..........	216,6	59,30	19,81	7,725	3,422	1,677
t.	120°.	140°.	160°	180.	200°	220°.
P calculé...	1,962	3,571	6,106	9,907	15,37	22,97
P observé...	1,960	3,569	6,118	9,922	15,35	22,88
Δ..........	—0,002	—0,002	0,012	0,015	+- 0,02	— 0,09
s..........	0,8927	0,5085	0,3060	0,1924	0,1265	0,08371
t.	240°.	260°.	280°	300°	320°.	332°,32
P calculé...	33,23	46,73	64,15	86,27	113,9	134,1
s..........	0,05700	0,03912	0,02680	0,0176	0,01111	0,005892

La comparaison des tensions calculées et des tensions observées manifeste, dans tout l'intervalle de températures compris entre 0° et 220°, un accord très satisfaisant. On est conduit par là à supposer que les tensions calculées pour les températures plus élevées ne s'éloignent pas beau-

coup de la vérité, et qu'il en est de même de la valeur $332^{\circ},32$, trouvée par calcul pour valeur de la température critique, et de la valeur de $134^{\text{at.m}}$ pour valeur de la tension qui lui correspond.

Occupons-nous maintenant des autres constantes qui figurent dans les formules. Par suite de l'équation (8), après avoir remplacé dans cette équation d par $0,6221$, valeur de la densité de la vapeur d'eau qui résulte des valeurs trouvées par Regnault pour les densités de l'hydrogène et de l'oxygène, on obtient pour R

$$R = 47,05.$$

Allons plus loin; d'après l'équation (9), en se servant des valeurs trouvées pour T_c et P_c, on déduit du résultat précédent

$$\gamma = 0,002569.$$

Pour calculer α, il faut prendre une valeur, déterminée par l'observation, du volume spécifique de l'eau liquide, et en retrancher la valeur de w calculée pour la même température. Mais l'eau présente, lorsqu'on l'échauffe à partir de 0°, une particularité bien connue; elle se contracte tout d'abord, et ce n'est qu'à partir de 4° qu'elle commence à se dilater. Lors même qu'on a dépassé ce point, son coefficient de dilatation reste, pendant un intervalle de températures considérable, beaucoup plus variable que celui des autres liquides. Ce phénomène est certainement en corrélation avec les forces moléculaires qui agissent comme forces de cristallisation dans la congélation de l'eau; il n'est pas exprimé par l'équation qui nous sert à déterminer w, parce que ce genre de forces n'a pas été pris en considération, lorsqu'on a établi cette équation. Dès lors, une incertitude se glisse dans la détermination de α; on obtient pour α des valeurs différentes, selon la tempéra-

ture à laquelle se rapporte le volume spécifique de l'eau, choisi pour effectuer cette détermination.

Si l'on choisit le volume spécifique de l'eau observée à 20°, on trouve

$$\alpha = 0,00754.$$

Si l'on retranche ce nombre de la valeur précédemment trouvée pour γ, on trouve

$$\beta = 0,001815.$$

L'incertitude que nous avons constatée à propos de la constante α n'a qu'une très faible influence sur les valeurs calculées pour le volume spécifique de la vapeur; en effet, pour toutes les températures qui ne sont pas trop voisines de la température critique, toutes les valeurs de α sont très petites en comparaison du volume spécifique de la vapeur. Nous avons joint à notre dernière Table, nous l'avons déjà dit, les valeurs de s calculées pour la série des températures que nous avons considérées. Elles représentent le volume en mètres cubes de 1^{kgr} de vapeur.

Donnons enfin à l'équation qui détermine la pression p la forme précédemment trouvée (11)

$$\frac{p}{\mathrm{RT}} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{\mathrm{AT}^{-n} - \mathrm{B}}{(v + \beta)^2}.$$

Les constantes qui y figurent ont, pour l'eau, les valeurs suivantes :

$$\mathrm{A} = 45,17, \quad \mathrm{B} = 0,00737.$$

SUR LE FOURNEAU ÉLECTRIQUE ([1]);

PAR SIR WILLIAM SIEMENS D.C.L,
Membre de la Société Royale
ET
M. A.-K. HUNTINGTON,
Professeur de Métallurgie à King's College London.

Traduit, avec l'autorisation des auteurs, par M. GUSTAVE RICHARD, Ingénieur civil des Mines.

Le fourneau ou creuset électrique du Dr Siemens a déjà été décrit dans le journal de la *Society of telegraph Engineers* de juin 1880 ([2]); on a reconnu depuis l'utilité d'entourer le

---

([1]) *On the Electric Furnace*, Mémoire lu devant la Section B de l'Association britannique, meeting de Southampton, août 1883.

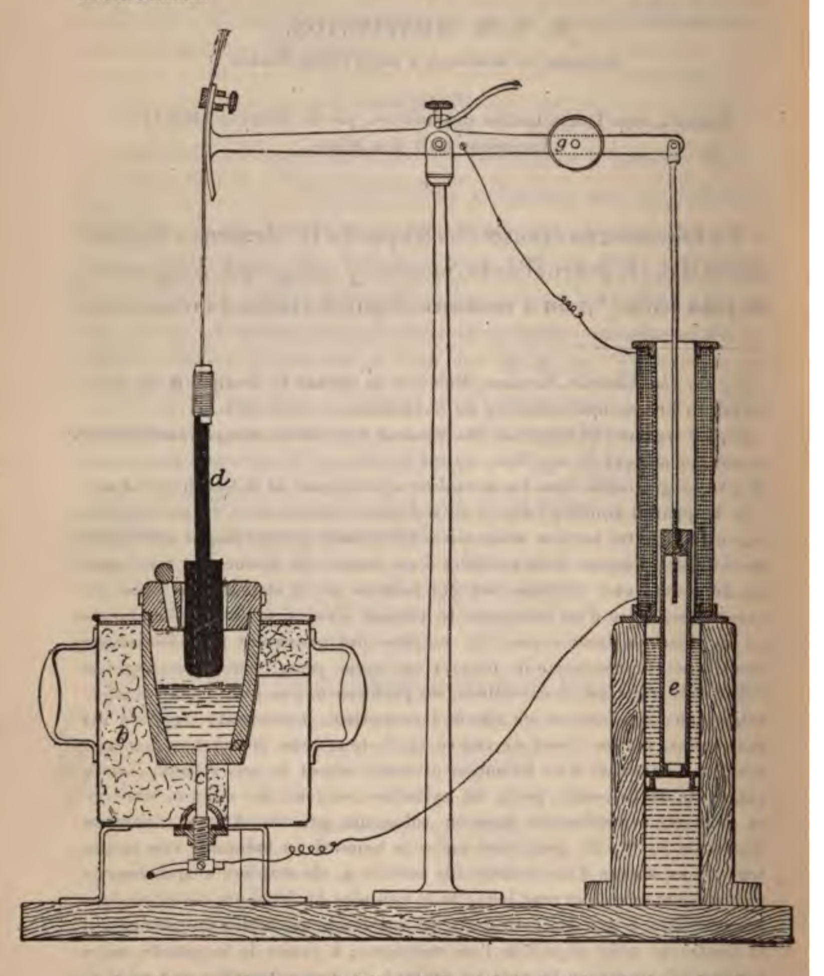
([2]) Le creuset électrique de M. Siemens a été décrit complètement dans le passage suivant de son Mémoire sur *Le Gaz et l'Electricité comme agent de chauffage*, publié dans les *Actualités scientifiques* de M. Gauthier-Villars.

« L'appareil consiste (*fig.* 1) en un creuset ordinaire *a*, en plombagine ou en toute autre matière réfractaire, placé dans une enveloppe extérieure métallique; l'espace intermédiaire *b* est rempli de charbon de bois tassé ou de toute autre matière peu conductrice de la chaleur. Le fond du creuset est percé d'un trou pour le passage d'une tige de fer, de platine ou de charbon dense *c* que l'on emploie ordinairement pour l'éclairage électrique; le couvercle du creuset est aussi percé pour le passage de l'électrode négative *d*, constituée, de préférence, par un cylindre comparativement volumineux de charbon comprimé. L'électrode négative est suspendue, par une lame de cuivre ou de tout autre métal bon conducteur, à l'extrémité d'un balancier pivotant autour de son milieu; l'autre extrémité du balancier porte un cylindre creux en fer doux *e*, libre de se mouvoir verticalement dans un solénoïde présentant une résistance d'environ 50^{ohms}. On peut faire varier le balourd du balancier vers le solénoïde au moyen d'un contrepoids mobile *g*, de manière à équilibrer la puissance magnétique avec laquelle le cylindre en fer doux est attiré dans le solénoïde. L'une des extrémités du solénoïde est reliée au pôle positif et l'autre au pôle négatif de l'arc voltaïque; à cause de la grande résistance qu'il oppose au passage du courant, la force attractive que ce solénoïde exerce sur le cylindre en fer est proportionnelle à la force électro-

foyer d'un circuit en hélice, afin de pouvoir régler à volonté la direction de l'arc et combattre sa tendance à se porter vers les parois latérales du creuset.

---

motrice entre les deux électrodes, ou, en d'autres termes, à la rés istance de l'arc même.



» La résistance de l'arc est déterminée et fixée à volonté, dans les limites permises par la puissance du courant, en faisant glisser le contre-

Le fourneau électrique présente deux grands avantages : sa température n'est, en pratique, limitée que par la résistance des matières réfractaires du creuset et la chaleur est

---

poids sur le balancier. Si la résistance de l'arc augmente, pour n'importe quelle cause, la force du courant qui traverse le solénoïde augmente aussi, et sa force magnétique, entraînant le contrepoids, force l'électrode négative à descendre dans le creuset; si la résistance de l'arc tombe au-dessous de la limite fixée, le contrepoids abaisse le cylindre de fer doux dans son hélice, et la longueur de l'arc augmente jusqu'à ce que l'équilibre se rétablisse entre les forces en jeu.

» Des expériences, exécutées avec de longs solénoïdes, ont démontré que la force attractive exercée sur le cylindre de fer ne doit varier que très peu pour qu'il se déplace de plusieurs centimètres; cette circonstance permet de conserver, avec une amplitude de cette longueur, une action presque uniforme de l'arc.

» Ce règlement automatique de l'arc est essentiel aux bons résultats de l'électro-fusion : sans lui la résistance de l'arc diminuerait rapidement avec l'accroissement de la température de l'atmosphère du creuset, et il se développerait de la chaleur dans la machine magnéto-électrique. D'autre part, une chute soudaine ou une variation brusque de la résistance électrique du métal soumis à la fusion accroîtrait subitement la résistance de l'arc, jusqu'à presque l'éteindre, si cet ajustement automatique n'avait pas lieu.

» Une des autres conditions essentielles au succès dans l'électro-fusion est de constituer le pôle positif de l'arc voltaïque par le métal que l'on veut fondre. On sait, en effet, que c'est surtout au pôle positif que la chaleur se développe, et la fusion de la matière qui forme ce pôle s'opère avant même que le creuset ait été porté à la température de fusion. Ce principe ne peut évidemment s'appliquer qu'à la fusion des métaux et des autres conducteurs électriques, tels que les oxydes métalliques que l'on traite ordinairement dans les procédés métallurgiques. Quand on opère sur des terres non conductrices ou sur des courants de gaz, il devient nécessaire de constituer un pôle positif indestructible, par du platine fondu ou de l'iridium, ou par un creuset de plombagine. Dans la conduite du fourneau électrique, il faut d'abord dépenser quelque temps pour porter le creuset à une température très élevée, mais la chaleur s'y accumule néanmoins avec une rapidité surprenante. En employant une paire de machines dynamo-électriques capables de produire un courant de 70 ampères, avec une force de 7 chevaux-vapeur, et qui donnerait, si on l'utilisait pour l'éclairage, une lumière de 12000 bougies, on peut porter, en un quart d'heure, à la température de la chaleur blanche, un creuset de $0^{m},20$ de hauteur, entouré de matières non conductrices; on peut ensuite y fondre, également en un quart d'heure, 2^{kg} d'acier : la durée de ces fusions diminue un peu à mesure qu'elles se succèdent. On

produite au sein même de la matière à fondre, sans avoir à traverser auparavant les parois du récipient qui la contient.

La température que l'on peut obtenir par l'emploi des combustibles est limitée par la dissociation : Deville a démontré que l'acide carbonique se dissocie, sous la pression atmosphérique, à une température de 2600° environ.

Nous avons employé, dans nos expériences, cinq machines dynamo-électriques de Siemens, du type D2, mues par une machine à vapeur de Marshal de 12 chevaux. L'une de ces machines servait d'excitatrice; l'intensité du courant variait de 250 à 300 ampères.

Les creusets d'argile les plus réfractaires de la *Patent Plumbago Crucible Company* furent invariablement percés au bout de quelques minutes; ils ne purent servir qu'à des expériences de courte durée. Les creusets de plombagine résistent parfaitement, mais on ne peut évidemment les utiliser toujours, à cause de leur tendance à provoquer la carburation des métaux soumis à

---

peut appliquer ce procédé sur une plus grande échelle, en augmentant la puissance des machines électro-dynamiques et la dimension des creusets.

» La réaction purement chimique que l'on se propose de réaliser dans le creuset peut être troublée par la projection de particules détachées du charbon comprimé qui forme le pôle négatif, bien qu'il ne se consume que très lentement dans une atmosphère neutre. Pour éviter cet inconvénient, j'ai employé, dans mes fourneaux électriques et dans mes lampes, un pôle d'eau formé d'un tube de cuivre parcouru par une circulation d'eau, de sorte qu'il ne cède à l'arc aucune partie de sa substance. Ce pôle consiste simplement en un fort cylindre en cuivre fermé à la partie inférieure, muni d'un tube intérieur concentrique qui se termine près du fond du cylindre, pour le passage du courant d'eau. L'eau entre et sort de l'appareil par un tuyau flexible en caoutchouc; ce tuyau étant d'un faible diamètre et peu conducteur, la portion d'électricité qui se dérive du pôle vers le réservoir d'eau est négligeable. Il se perd, d'autre part, un peu de chaleur par la conduction du pôle d'eau, mais cette perte diminue à mesure que la température du fourneau augmente, d'autant plus que l'arc s'allonge et que le pôle plonge de moins en moins dans le creuset. »

l'expérience. Dans quelques expériences, les métaux furent fondus sur un lit de chaux, de sable ou de charbon de cornues; ce charbon en poussière est un très mauvais conducteur : il laisse, comme la chaux et le sable, l'arc, une fois formé, se maintenir, à travers son épaisseur, jusqu'au métal qu'il recouvre.

Fer forgé. — Une masse de $2^{kg},70$ de fer forgé donna, après avoir été soumise à l'action de l'arc pendant vingt minutes et coulée dans un moule, un lingot cristallin, incapable d'être forgé. Nous avons toujours obtenu ce même résultat dans la fusion du fer, du nickel et du cobalt; on sait bien qu'il suffit, pour empêcher cette cristallisation d'ajouter un peu de manganèse immédiatement avant la coulée, mais on ne connaît pas encore la cause de ce phénomène.

Acier. — On put fondre, en une seule charge, jusqu'à 9^{kg} d'acier en une heure environ, en opérant avec un creuset primitivement froid; les coulées obtenues avec des charges aussi considérables ont toujours été pleines de soufflures.

Fontes blanches. — Fondues dans un creuset d'argile au bout d'une demi-heure, leur cassure n'indiquait aucun changement de nature; en les faisant fondre mélangées avec du coke, elles donnaient des fontes un peu plus grises; en remplaçant le coke par du charbon de cornues, on obtenait facilement, en un quart d'heure, avec un creuset froid, une bonne fonte grise, douce et facile à travailler. Dans une autre expérience, commencée avec un appareil complètement froid, le métal, bien que complètement fondu, n'a pas donné, au bout d'une demi-heure, une fonte plus grise. La différence entre ces deux résultats provient, peut-être, de ce que la température a été un peu plus élevée dans un cas que dans l'autre. C'est une considération du plus haut intérêt pratique. La fusion de $1^{kg},800$ de fonte blanche, avec de la plombagine ou du coke en

poudre (*carbon dust*) a donné, au bout de trois quarts d'heure, une fonte cristalline très grise. Dans une autre expérience, on refondit, en dix minutes, dans du *poussier de plombagine*, 225^{gr} de fonte blanche, obtenue au creuset électrique ; le résultat fut une fonte très grise, laissant se dégager, en se refroidissant lentement, une grande quantité de graphite.

Fonte ordinaire. — De la fonte ordinaire, maintenue en fusion sous l'action de l'arc pendant quarante-cinq minutes, dans du poussier de plombagine, ne devint pas sensiblement plus grise ; le caractère général du métal, en ce qui concerne la manière dont il se comporte à l'outil, ne fut pas sensiblement altéré. Le but de l'expérience était de déterminer la teneur maxima de carbone, que peut absorber le fer dans des conditions considérées comme les plus favorables : le résultat ne fut guère celui que l'on aurait prévu.

Une partie de cette même fonte fut fondue, pendant un quart d'heure, sous une couche de chaux qui la recouvrait presque entièrement, sans que cette opération n'altérât sensiblement, par elle-même, la cassure du métal, si l'on tient compte de l'influence exercée sur sa texture par le plus ou moins de lenteur de son refroidissement. Il se dégagea une forte odeur d'hydrogène phosphoré, ou, plus probablement, d'un phosphure; la chaux conservait, après l'opération, une odeur très désagréable.

Spiegeleisen (fonte blanche miroitante, très manganésée). — Fondue dans un creuset de plombagine ou d'argile; le graphite s'en séparait à mesure que le métal se refroidissait.

Fonte siliceuse. — De la fonte siliceuse, renfermant environ 10 pour 100 de silice, et fondue seule, ne subit guère d'autre changement que la séparation d'un peu de graphite. On obtint le même résultat par la fusion de 2^{kg},25 de fonte siliceuse pendant une heure, dans du

poussier de charbon. En brisant le lingot, on trouva, dans une soufflure qui le traversait, suivant son axe, sur presque toute sa longueur, des écailles de graphite en grande quantité, mais la cassure du métal présentait encore l'aspect si caractéristique de la fonte très siliceuse, pratiquement identique à celui de la fonte primitive.

On fit une série d'expériences, afin de déterminer la teneur maxima de carbone que la fonte peut absorber en présence d'une quantité donnée de silice. On fondit, dans du poussier de charbon, un mélange de fonte grise et de fonte renfermant 10 pour 100 de silicium, dosé de manière à donner un métal dont la teneur en silice variait de $\frac{1}{3}$ pour 100 à 9 pour 100.

On exécuta une série d'expériences semblables en ne faisant que remplacer le silicium par du soufre; on ne perçut aucune odeur d'acide sulfureux, ce qui indique, en toute probabilité, qu'il ne se volatilise pas de soufre: c'est un phénomène remarquable, si l'on tient compte de la nature de l'expérience. Nous pensons que des recherches de ce genre pourraient avoir un intérêt important, à la fois pratique et théorique, s'il est, toutefois, légitime de séparer la théorie de la pratique, dans l'étude des réactions des hauts fourneaux, etc.

Nickel. — On fit passer, par un trou au fond d'un creuset d'argile, un pôle de $0^m,013$ de diamètre en nickel coulé, rendu malléable, d'après le procédé Wiggin ([1]); on employa un pôle négatif en carbone, mais il se formait, peu après le commencement de l'expérience, un dépôt de nickel à l'extrémité de ce pôle, de sorte qu'il se transformait pratiquement en un pôle de nickel. On observa ce dépôt métallique au pôle négatif avec quelques autres métaux, no-

---

([1]) Consulter, sur ce procédé, le Mémoire de M. A.-K. Huntington : *On nickel and cobalt* (*Journal of the Society of Chemical industry*, juillet 1882.

tamment avec le tungstène. Sans prétendre à une connaissance spéciale de ce phénomène, le professeur Huntington se demande si l'on ne pourrait pas attribuer ce transport de matière, opéré en sens contraire de sa direction habituelle, à la volatilité relative des matériaux qui constituent les deux pôles.

Avec le fourneau disposé comme nous l'avons décrit, on put fondre et couler, en huit minutes, 450^{gr} de nickel en grains; le lingot présentait une cassure brillante et granulaire : on ne pouvait le couper proprement à la machine à raboter, il se cisaillait et broutait sous l'outil.

La fusion de 450^{gr} de nickel, en vingt-cinq minutes, dans du poussier de plombagine, produisit un lingot de métal gris sombre, carburé, très facile à travailler à l'outil. Dans une autre expérience, on obtint, en traitant semblablement le même poids de métal, un nickel plein de soufflures, impossible à travailler.

On fit fondre un peu de nickel carburé, obtenu comme nous venons de le dire, pendant douze minutes, dans un creuset d'argile, puis on le laissa se refroidir graduellement dans le creuset; l'aspect de la cassure devint plus blanc, à grain plus serré.

Cuivre. — On fondit, pendant une demi-heure, dans du poussier de plombagine, 350^{gr} de cuivre; on trouva, en examinant le résultat, que le cuivre s'était entièrement volatilisé à l'exception d'une vingtaine de grammes; les personnes présentes pendant les expériences ne furent pas incommodées par l'atmosphère chargée de cuivre qu'elles avaient respirée.

Platine. — On put liquéfier parfaitement, en un quart d'heure, environ $3^{kg},500$ de platine.

Tungstène. — On soumit à l'action de l'arc 225^{gr} de tungstène en poudre dans un creuset d'argile; il s'en échappa d'épaisses fumées et il s'y forma au sommet une cavité de $0^{m},040$ environ. On laissa l'appareil se re-

froidir lentement; après avoir enlevé le creuset, on reconnut qu'il avait été très attaqué au-dessous du point où finissait l'arc; on peut supposer que le creuset avait été attaqué par le métal à la température de l'expérience; le métal ne s'était fondu qu'à une profondeur inappréciable au-dessous de la cavité formée par l'arc. La partie inférieure du métal, non fondu, était recouverte de très beaux cristaux irisés de tungstène qui présentaient, au microscope, l'aspect des prismes bien définis; on ne les a pas encore mesurés. Ces cristaux ont été formés évidemment par la lente condensation de la vapeur distillée de la surface du métal.

On a fait, avec le tungstène, un très grand nombre d'expériences dont les résultats ont démontré qu'on ne pouvait le fondre que par de très petites quantités à la fois. On parvint néanmoins à produire un petit lingot, en faisant fondre une petite quantité de tungstène, puis en lui ajoutant successivement de petites masses de métal. Mais, même en employant ce procédé, les lingots étaient presque toujours spongieux et peu satisfaisants; on obtint les meilleurs résultats, en opérant, par ce procédé d'addition, sur du tungstène qui avait déjà été fondu. Ce métal ne donnait pas, à la fusion, beaucoup de fumées, ce qui provient, sans doute, de la grande diminution de la surface exposée à l'arc.

Le tungstène fondu dans le fourneau électrique est, lorsqu'il n'est pas terni, d'un blanc pur; c'est un métal cassant, à grain très serré. On n'avait, jusqu'ici, obtenu le tungstène qu'en poudre grise, en réduisant son oxyde par le carbone ou l'hydrogène, ou en petits globules, dans un arc électrique ordinaire de faibles dimensions. Le point de fusion du tungstène s'abaisse par une addition de carbone. Sur 1000 grains (65^{gr}) de poudre de tungstène fondu dans du poussier de charbon, on n'en recouvra que 650, le reste s'était volatilisé : sur 450 grains de ce métal fondu, on peut en obtenir 410 par refusion. L'analyse

d'un morceau de tungstène obtenu dans ces conditions, très favorables à sa carburation, indiqua une teneur de carbone de 1,8 pour 100; le métal était très blanc, cassant et d'un grain serré.

Il résulte clairement, de ces expériences, que la quantité d'un métal que l'on peut fondre avec succès dans le fourneau électrique, et le temps nécessaire à la fusion, dépendent : 1° de la relation entre les points de fusion et de volatilisation du métal, c'est-à-dire, de la quantité dont la température de volatilisation est supérieure à celle de la fusion; 2° de la conductibilité du métal pour la chaleur.

Il arrive ainsi que l'on peut fondre le platine plus facilement que l'acier, et en plus grande quantité, pour une même dépense d'énergie. Cette conclusion est, suivant M. Huntington, justifiée par les observations et les expériences faites jusqu'ici.

Il reste encore à examiner, au point de vue chimique, les échantillons des métaux dont nous avons parlé.

Dans la discussion de ce Mémoire, le Dr Siemens fit remarquer que la limite de la température développée au moyen du fourneau électrique est encore inconnue, car l'augmentation même de la résistance de l'arc, par le fait de cette haute température, doit contribuer à la rendre plus chaude encore. La volatilisation considérable du cuivre, dans le creuset électrique, semble s'opposer à son emploi pour la fusion de ce métal; une volatilisation analogue se produit d'ailleurs souvent dans la fusion ordinaire du cuivre : M. Terril, de Swansea, en cite un exemple remarquable observé dans ses ateliers.

D'après M. Siemens, le dépôt métallique observé sur le pôle négatif serait dû à ce qu'il serait plus froid que le pôle positif; ce dépôt se présentait sous la forme de globules fondus.

EXPLORATION DES ILES HAWAI : LEURS RÉCENTES ÉRUPTIONS VOLCANIQUES;

PAR M. LE CAPITAINE C.-E. DULTON.

Exrait d'une lettre à J.-A. DANA, datée de Washington, 8 février 1883, publié par le périodique *American Journal of Science and Arts*, mars 1883.

Traduction par M. CHARLES BAYE.

Vous aviez bien voulu, avant mon départ pour les îles Hawaï, me munir de vos précieux conseils; le moins que je puisse faire, en retour de ces marques d'intérêt, c'est de vous donner quelques détails sur les sujets qui ont le plus particulièrement attiré mon attention, pendant ma longue visite à ce curieux archipel.

Après avoir fait les emplettes nécessaires pour mon voyage à Honolulu, je pris le steamer inter-insulaire pour la partie sud de Hawaï. La plupart des voyageurs vont d'abord à Hilo; je ne fis pas comme eux, car, après m'être renseigné, je conclus que la partie sud de l'île serait une position bien plus avantageuse pour commencer l'étude de Mauna Loa et de Kilauea. Du côté où se trouve Hilo il tombe plus de pluie qu'ailleurs. Le géologiste voyageur s'habitue bien vite à tous les inconvénients, à tous les désagréments, mais à la boue jamais; au contraire, plus il la rencontre, plus il l'a en horreur. Le district sud de l'île, Kau, est presque toujours sec et le voyage est assez bon.

Ma première excursion fut naturellement pour Kilauea. Il est beaucoup plus agréable d'aborder le volcan du côté de Kau que du côté de Hilo. Le voyage fut plein d'intérêt. Ma première visite à Kilauea dura deux jours, pendant lesquels j'explorai complètement le grand cratère et les alen-

tours. Si j'apprécie exactement les récits des observateurs qui ont vu Kilauea, il y a cinquante ans ou davantage, j'en conclus que la quantité totale d'énergie volcanique a considérablement diminué depuis cette époque. Du reste, il n'est pas difficile de démêler ce qu'il y a de vrai dans les descriptions enthousiastes de voyageurs qui ont écrit lorsque leur imagination était frappée de leur première et souvent unique visite à ce merveilleux spectacle.

Le grand cratère intérieur, qui a été décrit par Ellis dans ses *Polynesian Researches*, en 1823 (c'est la première description qui en ait été donnée), puis par vous-même, en 1841, est complètement comblé. La grande cavité extérieure s'est aussi, je crois, notablement rétrécie : elle a été partiellement envahie par d'innombrables coulées de lave. La cavité intérieure, qui constituait autrefois un lac brûlant, est maintemant représentée par deux lacs, dont les surfaces réunies ont, ce me semble, une étendue qui n'est qu'une petite fraction de celle qu'avait l'ancien lac, il y a quarante ou cinquante ans. Les surfaces de ces deux lacs sont situées à des niveaux plus élevés que le niveau moyen du principal écoulement du cratère. J'en conclus que leur activité est beaucoup moins grande que celle du lac que vous avez vu.

La hauteur des murailles entourant le pic varie de 96^{m} à 222^{m}. Nombre d'indices montrent que le sol du cratère s'enfonce de plus en plus après chaque éruption ; mais il est probable qu'il ne s'enfonce pas assez pour compenser l'élévation de niveau produite par les éruptions de lave successives, de sorte que, en résumé, le puits se rétrécit de plus en plus.

J'ai observé, avec le plus vif intérêt, l'action de la lave dans les lacs. Le plus accessible s'appelle maintenant le *Nouveau Lac*. Il subit une série de changements réguliers dans une période de deux heures environ. Quand nous arrivâmes au bord, le lac semblait solidifié dans la partie

centrale, noire et silencieuse; on ne voyait de feu qu'à la périphérie. En maints endroits, sur le bord, la lave se soulevait légèrement, pendant que nous entendions comme un bruissement sourd. A la fin, la lave noire craqua et un grand morçeau s'enfonça en découvrant une région de lave liquide. Bientôt après, dans une autre région du lac, sur le bord, un autre morceau se détacha et plongea dans la lave liquide. Ce phénomène devint de plus en plus fréquent, jusqu'à ce que, enfin, une centaine de craquements retentirent soudain sur toute la surface du lac; alors, avec une grande commotion, d'innombrables fragments de la surface glacée furent submergés, et une masse de lave brûlante apparut à leur place. Ce spectacle grandiose ne dura que quelques minutes. La surface redevint rapidement noire et solide comme auparavant.

Le phénomène auquel nous venions d'assister n'était pas accidentel. La surface du lac subit incessamment des alternatives de solidification et de craquements. L'intervalle qui sépare deux apparitions de la surface incandescente varie de quarante minutes à deux heures et quart.

Cette alternance n'est pas, je crois, difficile à expliquer. Lorsque la lave passe de l'état liquide à l'état solide, sa température est un peu inférieure à celle de la lave fondue; sa densité également. Au fur et à mesure que la croûte s'épaissit et que la surface se refroidit, sa densité devient plus grande que celle de la lave au-dessous, et sa position devient instable. La moindre agitation produit une rupture et l'affaissement d'un fragment est rapidement suivi de celui des autres.

On a l'habitude de dire que Kilauea est situé sur les flancs de Mauna-Loa et de le regarder comme un simple appendice de cette montagne. Quant à moi, je considère Kilauea comme un volcan distinct, ne se rattachant pas plus à Mauna-Loa que Mauna-Kea. Je ne puis entrer maintenant dans la discussion de cette opinion.

De Kilauea, je me rendis à Mauna-Loa. Mon second objectif était la source de la dernière grande éruption de 1880-1881. On y arrive avec difficulté, à cause de l'aspérité des champs de scories, ou *aa* comme on les appelle dans les îles. Les orifices sont situés sur l'éperon nord-est, à une distance du sommet comprise entre 360^m et 540^m. Trois courants distincts sortirent d'autant d'ouvertures. L'un deux se dirigea au nord vers la base de Mauna-Kea ; un deuxième vers Kau au sud ; un troisième, le plus grand de beaucoup, coula d'abord au nord, puis, déviant vers l'est, il arriva jusqu'à $0^{km},8$ de Hilo. Ce dernier courant avait environ 80^{km} de longueur et sa largeur variait de $8^{km},8$ à $3^{km},2$. Je décrirai plus tard l'aspect qu'il présentait à ce point. Il suffit peut-être de dire ici que la lave sortit par une série de fissures parallèles allant du sommet à la base de la montagne. Il n'y eut point soulèvement du cône, il n'y eut aucune accumulation de fragments de produits éruptifs.

Le caractère colossal des éruptions de Mauna-Loa m'a profondément frappé. Parmi les éruptions qui portent une date historique, celle de 1855 paraît avoir été la plus grande. Les matières vomies par le volcan auraient été suffisantes pour former une montagne aussi grande que le Vésuve. Maints témoins oculaires, en me parlant de ces éruptions, ont relaté des faits qui m'ont paru très extraordinaires; toutefois, je ne puis mettre en doute la véracité générale de ces récits, attestés par tant d'hommes intelligents et dignes de foi. La version générale est que les éruptions se produisent tout à coup, sans avertir, et que la lave jaillit, en énormes fontaines, à une grande hauteur, qui, d'après l'appréciation de divers observateurs, varierait entre 152^m et 305^m. Quelle est, dans cette hauteur, la part due à des vapeurs incandescentes et la part due à des illusions d'optique, d'une nature ou d'une autre? Il est impossible de le dire; mais je ne puis mettre en

doute le témoignage général, selon lequel ces vastes fontaines de laves jaillissent jusqu'à une hauteur très considérable. On s'accorde également à penser que le feu qu'on distingue aujourd'hui est produit par de la lave; quant à moi, je crois que cela est prouvé par l'aspect des sources de lave pendant ces grandes éruptions de 1855, 1859 et 1868. Le Dr Coan a visité la source de l'éruption de 1855, pendant qu'elle était encore en activité; trois mois avant sa mort, il m'a donné des détails très circonstanciés sur ce sujet; son récit confirme le témoignage général.

Une des circonstances qui attirent l'attention, lorsque l'on considère l'ensemble de Mauna-Loa, est purement négative : c'est l'absence totale de cônes de scories. On voit bien çà et là de petits tas de matières fragmentaires, mais ce ne sont guère que des semblants de cônes de scories; il y a, du reste, de très grandes différences dans le mode d'agrégation de ces fragments, ainsi que dans la nature des matières qui les constituent.

Les montrueuses éruptions de Mauna-Loa se produisent avec un calme surprenant. La terre ne tremble pas, les montagnes ne se fendent pas et ne sont pas ébranlées; point de vapeur qui mugisse en s'échappant ou qui s'étende en vastes nuages; mais une large rivière de lave incandescente, qui sourd d'un cratère tout simplement comme l'eau sourd de terre et qui s'écoule rapidement sur le flanc de la montagne.

Il n'y a pas, je crois, d'autre volcan dont les éruptions soient aussi paisibles, dont les pentes soient aussi dépourvues de produits fragmentaires et dont les vapeurs aient une force élastique aussi insignifiante.

Toutes les grandes éruptions de Mauna-Loa se font par des fissures qui partent du sommet de la montagne et se prolongent vers sa base.

J'ai visité deux fois le grand cratère du sommet de

Mauna-Loa, et chaque fois par une ligne d'approche différente. Son étendue horizontale est à peu près égale à celle de Kilauea, mais sa profondeur est beaucoup plus grande (305^m à peu près), et le spectacle est beaucoup plus imposant. A l'époque de ma visite, il était absolument calme et ne présentait aucune trace d'action ignée. Avant la dernière éruption, il était dans un état d'activité intense : il projetait de la lave par jets qui atteignaient une hauteur de 213^m ou 244^m, et les phénomènes ignés étaient, à en juger d'après tous les récits, beaucoup plus imposants que ceux de Kilauea. Quelques jours avant la dernière éruption, on voyait déjà l'éclat de ses feux ; mais on dirait que, dès le début de cette éruption, les fissures du sommet se soient immédiatement fermées ; peut-être ont-elles été obstruées par les matières que le volcan vomissait.

Les laves de Kilauea et de Mauna-Loa me paraissent être d'un type anormal. Je ne les ai pas encore analysées ; aussi ne puis-je vous donner que leur caractère extérieur. Je crois qu'elles sont extrêmement basiques, beaucoup plus que le basalte normal. Je suis fortement disposé à croire qu'elles doivent être mises au nombre de ce que Judd décrit sous le nom d'*ultra-basaltes*.

La plupart des laves de Mauna-Loa contiennent des quantités énormes d'olivine ; quelques spécimens sont, au moins pour moitié, composés de ce minéral.

Quant aux laves de Kilauea, soit dans le cratère lui-même, soit dans les environs, il est rare qu'elles contiennent beaucoup d'olivine. Mais l'éruption de 1840, qui appartient physiquement au groupe de Kilauea, a fourni beaucoup d'olivine, tandis que la dernière éruption de Mauna-Loa n'en a donné que peu ou point. Je soupçonne que les analyses des deux laves, au point de vue de la teneur en olivine, présenteraient peu de différences.

En d'autres termes, je soupçonne que, dans quelques cas, l'olivine s'est cristallisée dans la lave avant l'éruption

et que dans d'autres elle ne l'a pas fait, mais que le magma était toujours à peu près identique.

J'ai consacré beaucoup de temps à l'étude de Mauna-Kea.

L'aspect de ce volcan contraste fortement avec celui de Mauna-Loa. Ses laves paraissent se rapprocher bien davantage des basaltes normaux et sont bien plus variées. La différence la plus frappante, entre les deux montagnes, c'est que sur Mauna-Loa on n'aperçoit pas de produits fragmentaires, tandis que sur Mauna-Kea ils sont en grande abondance. De sa base à son sommet, Mauna-Kea est toute couverte de magnifiques cônes de scories, de grandes dimensions. L'activité de Mauna-Kea a probablement été suspendue pendant un grand laps de temps. Quand on jette un premier coup d'œil sur ses cônes de scories parfaitement conservés, on ne peut se défendre de penser qu'ils sont de production récente ; mais on change d'avis en étudiant attentivement les environs. Sur le côté de la montagne exposé au vent, les ravages du temps sont très apparents et très considérables. Sur le côté opposé, ils sont moins grands, mais ils ne font pas défaut.

Au cours de ces dernières années, mon attention s'est fréquemment portée sur les très grandes inégalités des effets produits sur la même masse par les divers degrés d'énergie des agents de dégradation. Dans aucun pays, ces inégalités ne sont aussi apparentes que sur ces îles. Ici les côtés exposés au vent ont presque tous été dévastés à un tel degré que parfois je désespère de faire jamais partager à qui que ce soit mon opinion bien arrêtée, sur la cause de ces inégalités. Sur les autres côtés de ces îles, la dégradation, bien qu'elle se soit effectuée indubitablement pendant le même laps de temps, est minime en comparaison.

La cause de la différence de formes de Mauna-Loa et de Mauna-Kea est très apparente ; la première de ces montagnes est entièrement construite de coulées de laves et

de produits fragmentaires; ces coulées ayant une grande étendue, les matières d'éjection se sont dispersées sur une très grande surface de pays, jusqu'à plusieurs milles du principal foyer de l'éruption; voilà pourquoi Mauna-Loa est très plat de profil. A Mauna-Kea, d'autre part, les matières d'éjection sont aussi nombreuses, mais sont de forme fragmentaire, et, quelle qu'en soit la quantité, elles sont accumulées autour des centres d'éjection. La masse de Mauna-Kea est beaucoup plus petite que celle de Mauna-Loa; mais les cônes de scories du sommet de Maunea-Kea portent leur pointe à 200 pieds (61^{m}) environ au-dessus du sommet de Mauna-Loa; quant à la plate-forme de Mauna-Kea, son sommet est de 600 ou 700 pieds seulement (183^{m} ou 213^{m}) plus bas que celui de la plate-forme de Mauna-Loa.

Sur aucune des pentes de Mauna-Loa, on ne trouve apparence de ravin; on n'y trouve pas davantage le moindre filet d'eau. Cependant sur tous les côtés de la montagne il tombe beaucoup d'eau, mais cette eau s'infiltre aussi rapidement qu'elle tombe. La lave est très vésiculaire et très fendillée; elle n'est jamais compacte, si ce n'est par bandes çà et là, à la base des grandes coulées. Chaque coulée de lave produit de longs tuyaux ou tunnels, et il y en a littéralement des milliers, dont chacun a plusieurs kilomètres de longueur. En vérité, de longues cavernes doivent former une portion appréciable du volume entier de la montagne. Si l'on rapproche de l'existence de ces cavernes le caractère très vésiculaire de la lave, il semble évident que, tandis que la densité absolue des matières est très élevée, la densité de la masse est loin de l'être.

Il semble que ce soit un fait général dans ces îles : l'érosion n'attaque pas sensiblement ces masses volcaniques pendant que le volcan est en activité; et, lorsqu'elles se sont éteintes, un long laps de temps doit s'écouler, avant que puisse commencer une érosion superficielle autre que celle

produite par les agents atmosphériques. Sans eau courante il ne peut se former de ravins, et l'eau ne peut se rassembler en ruisseaux à moins que les fentes et les pores de la lave ne soient fermés. Naturellement cette obstruction se fait plus rapidement sur les côtés exposés au vent que sur les autres côtés. A l'aspect de toutes les îles du groupe, on peut reconnaitre qu'il en est bien ainsi.

J'ai visité aussi Hualalai, qui a une altitude de 8600 pieds (2614^{m}) environ. Il semble que, en ce qui concerne la nature de ses laves et un grand nombre de ses éruptions, ce volcan soit intermédiaire entre Mauna-Kea et Mauna-Loa; ces laves, plus basiques que celles de Mauna-Kea, le sont moins que celles de Mauna-Loa. Il y a sur Hualalai beaucoup de cônes de scories, surtout au sommet ; quelques-uns ressemblent à ceux de Mauna-Kea, tandis que d'autres ont le caractère abortif anormal et rapetissé des très rares volcans qui se trouvent sur Mauna-Loa. Ce volcan est bien connu; il a été en activité dans la première partie de ce siècle. De 1801 à 1811, il y a eu trois éruptions distinctes, séparées par des intervalles d'un très petit nombre d'années, mais elles ont toutes été faibles. L'une d'elles, d'après une évaluation approximative du temps écoulé depuis, doit s'être produite en 1801, la seconde en 1805, la dernière en 1810 ou 1811.

La montagne Kohala, à l'extrémité nord de l'île, a environ 5400 pieds de haut (1642^{m}); et son activité sans doute a cessé plus tôt que celle de Mauna-Kea. Les laves sont des basaltes très normaux, dont un grand nombre présentent un caractère qui se rapproche de celui de l'andésite. Elles paraissent notablement moins basiques que les laves de Mauna-Kea. Cette montagne a un grand nombre de cônes de scories, quelques-uns parfaitement conservés, d'autres montrant des traces évidentes de désagrégation.

Ma visite à Maui, plus courte que ma visite à Hawai, fut néanmoins très intéressante. Le grand volcan de Halea-

Bien qu'il ne soit pas encore prouvé qu'une plante *siliceuse* (par exemple une graminée) puisse complètement évoluer dans un terrain tout à fait dépourvu de silice, il est du moins bien constaté que la proportion de cet élément peut se réduire à un minimum, fort au-dessous de la moyenne normale, sans que la végétation paraisse en souffrir.

Le Dr Julius Sachs est, je crois, le premier qui a démontré ce fait en élevant des plants de maïs dans de l'eau convenablement minéralisée et d'où la silice était exclue autant que possible. Les plantes ainsi cultivées pouvaient, avec certaines précautions, fructifier en donnant des graines fertiles, bien que l'analyse des cendres donnât un minimum de silice extrêmement réduit.

J'ai eu occasion de reprendre ces expériences dans un but spécial un peu différent. J'ai voulu voir si la plante obtenue dans des conditions de régime aussi anormales conserverait toute sa puissance évolutive et la transmettrait sans modification à sa descendance.

Je me suis donc appliqué et j'ai réussi à cultiver pendant plusieurs générations des graines de maïs dans l'eau privée de silice autant que possible. Cette élimination de la silice des milieux de culture n'est pas sans difficulté; car, en dehors des sels servant à fertiliser l'eau et dont la purification est déjà difficile, les vases de verre que l'on emploie et les poussières de l'air deviennent, grâce à la longue durée des expériences, des sources de silice dont il faut tenir compte, si l'on ne veut pas s'exposer à des interprétations téméraires. Aussi, comme mes précédesseurs, ai-je presque toujours trouvé un peu de silice par l'analyse des plantes ainsi cultivées, seulement la proportion en était réduite au-dessous de $\frac{1}{20}$ de sa valeur dans la plante normale.

Voici, comme exemple, une culture de maïs qui a traversé quatre générations sans que la privation de silice ait

paru modifier sensiblement les caractères de la graine originelle.

Cette graine primitive appartenait à la variété de maïs quarantain. En même temps qu'elle fut cultivée dans l'eau, d'autres graines de même espèce furent semées en pleine terre pour obtenir un terme de comparaison normal.

Cette première culture eut lieu en 1875. Elle constitue la première génération de la descendance; en voici les principaux éléments et résultats:

Première génération de maïs cultivée dans l'eau, en 1875.

L'eau de culture préparée avait sensiblement la composition suivante, rapportée à un litre :

	gr
Acide azotique AzO^5.........	0,1831
» phosphorique PhO^5.....	0,0103
» chlorhydrique ClH.....	0,0184
» sulfurique SO^3.........	0,0032
Oxyde de potassium KO.. ...	0,0529
» de sodium NaO........	0,0114
» de calcium CaO........	0,0419
» de magnésium MaO....	0,0040
» ferrique F^2O^3..........	traces
Total par litre.....	0,3252

La végétation a marché régulièrement et a donné les résultats suivants :

	gr
Poids de la semence sèche.......	0,150
» récolte sèche à 100°...	12,500
Rapport de la récolte à la semence.	83,12
Nombre des graines de la récolte..	9

Cette récolte tout entière, sauf les graines réservées pour les besoins de l'expérience, a été incinérée et analysée comparativement avec la récolte normale de pleine terre.

Minéralisation rapportée à 1gr de matière sèche.

	Plante normale de pleine terre.	Plante cultivée dans l'eau.
	gr	gr
PhO^5	0,0075	0,0019
ClH	0,0038	0,0016
SO^3	0,0026	0,0022
SiO^3..........	0,0327	0,0004
KO...........	0,0365	0,0174
NaO..........	0,0022	0,0015
CaO	0,0118	0,0098
MaO..........	0,0010	0,0012
C^2O^3..........	0,0005	0,0008
CO^2 et pour 100.	0,0404 (1)	0,0112 (1)
Poids total des cendres...	0,1390	0,0480

Le Tableau ci-dessus montre combien la minéralisation totale, c'est-à-dire le poids relatif des cendres, a diminué comparativement dans la récolte obtenue dans l'eau. Cette diminution n'est pas seulement due à la disparition presque complète de la silice, mais elle porte encore sur d'autres éléments essentiellement actifs, comme l'acide phosphorique et la potasse.

Au reste, la minéralisation d'une plante *prise individuellement* est un élément variable qui dépend beaucoup des circonstances dans lesquelles aura vécu cette plante. Pour trouver un type de minéralisation d'une certaine constance et caractéristique d'une espèce de plante, il est nécessaire d'opérer par grandes moyennes, c'est-à-dire sur un grand nombre d'individus cultivés dans les mêmes conditions. Et encore trouve-t-on, même pour des plantes de grande culture, que, d'une année à l'autre, les influences

(1) Ce chiffre exprime le poids de CO^2 déterminé indirectement par différence de la somme de tous les éléments déterminés directement retranchée du poids total des cendres. Il en résulte que toutes les indéterminations ou erreurs d'analyse viennent se confondre dans ce chiffre pour ne lui laisser qu'une simple valeur d'approximation.

climatériques ou une préparation différente du sol déterminent des variations notables de ce type moyen.

Deuxième génération (culture de 1876).

Semence issue de la génération précédente; liquide de culture ayant sensiblement la composition suivante par litre et en moyenne pendant la végétation :

	gr
Az^2O^5	0,1342
PhO^5	0,0142
ClH	0,0009
SO^3	0,0058
KO	0,0397
NaO	0,0060
Cao	0,0209
MaO	0,0043
C^2O^3	traces
	0,2260

Résultats.

Poids de la semence sèche	0,096
» récolte id.	8,996
Rapport de la semence à la récolte.	93,68
Nombre des graines récoltées	12

Minéralisation rapportée à 1gr de récolte.

	gr
PhO^5	0,0038
ClH	0,0009
SO^3	0,0014
SiO^3	0,0020
KO	0,0180
NaO	0,0009
CaO	0,0096
MaO	0,0012
C^2O^3	0,0005
CO^3 et pour 100	0,0083
Cendres	0,0464

Troisième génération (culture de 1877).

Semence provenant de la deuxième génération dans l'eau; liquide de culture de composition analogue aux précédents, mais n'ayant été déterminée qu'approximativement.

Résultats.

Poids de la semence............	gr 0,085
» de la récolte sèche....	6,839
Rapport de la récolte à la semence.	80,45
Nombre des graines récoltées.....	25

Les cendres de cette récolte, devant servir à d'autres expériences, n'ont pu être analysées complètement. On a pu seulement constater que 1^{gr} de récolte sèche incinérée en donnait $0^{gr},060$ et que, comme précédemment, elles contenaient des traces de silice.

Quatrième génération (culture de 1881).

Graine issue de la troisième génération pesant	gr 0,077
Poids de la récolte sèche........	2,569
Rapport de la récolte à la semence.	33,39

La plante a fleuri régulièrement, mais les graines n'ont pas mûri. Cette diminution relative du poids de la récolte ainsi que cette impuissance de la plante à mûrir ses graines sembleraient accuser une espèce de dégénérescence, attribuable à la privation de silice continuée pendant les trois générations précédentes. Cette conclusion pourrait ne pas être exacte et l'insuccès partiel de cette culture peut n'être qu'un de ces accidents particuliers, un de ces caprices d'expérience si fréquents avec les cultures dans l'eau et que le meilleur choix des graines ne réussit pas toujours à conjurer.

Un témoignage de l'intégrité physiologique des graines de la troisième génération est le résultat obtenu en semant

ces mêmes graines dans de la terre végétale; les récoltes qu'elles donnèrent dans ces conditions furent égales, sinon supérieures, à celles qui produisirent des graines normales de premier choix.

Comme exemple, voici les résultats d'une de ces graines de troisième génération, semée dans un pot contenant seulement 82gr de terre végétale, mais arrosée avec la même eau qui servait à la culture aquatique.

	gr
Poids de la semence...........	0,067
» de la récolte...........	27,065
Rapport de la récolte à la semence.	403,9
Nombre des graines récoltées ...	24

Cette fertilité peut être considérée comme très grande si l'on tient compte de la petitesse anormale de la graine, du faible volume du terrain et aussi de ce fait que la plante fut élevée non en plein air, mais dans l'intérieur d'un laboratoire. L'analyse des cendres de cette récolte, c'est-à-dire la détermination de sa minéralisation peut présenter un certain intérêt en la rapprochant de la récolte congénère obtenue dans l'eau.

Minéralisation des récoltes obtenues de graines cultivées dans l'eau pendant trois générations successives et semées à la quatrième dans l'eau et dans la terre.

	Récolte	
	dans l'eau.	dans la terre.
PhO^5	0,0066	0,0063
ClH	0,0046	0,0027
SO^3..........	0,0048	0,0011
SiO^3..........	0,0017	0,0185
KO..........	0,0442	0,0057
NaO..........	0,0072	0,0025
CaO..........	0,0069	0,0076
MaO..........	0,0036	0,0032
C^2O^3..........	0,0010	trace
CO^2 et pour 100.	0,0159	0,0003
	0,0965	0,0479

Ce qui frappe surtout dans cette comparaison, c'est la faible minéralisation de la plante cultivée dans la terre. La silice y est rentrée comme élément prédominant; si on la retranchait du poids total des cendres, ce dernier descendrait au rapport de 2,9 pour 100 de plante sèche.

En ce qui concerne la potasse, il y a eu réduction considérable de la quantité normale. Ce fait est d'autant plus remarquable qu'ici on a affaire à un élément dont l'activité physiologique n'est pas dissimulée ou douteuse comme la silice et que, la même eau ayant servi aux deux cultures, la plante cultivée en terre a eu à sa disposition autant et plus de potasse que sa voisine cultivée dans l'eau.

Résumé.

En résumé, les expériences décrites dans ce Mémoire montrent, non seulement qu'une graine de maïs cultivée dans une solution minérale convenable peut, ainsi que l'a prouvé le Dr Sachs, végéter et former une plante d'apparence normale, sans fixer dans ses nouveaux tissus une proportion notable de silice; mais encore que cette privation de silice, si contraire aux *habitudes spécifiques* de la plante, peut être prolongée pendant plusieurs générations successives sans que cette descendance anormale manifeste une dégénérescence physiologique, attribuable à la continuité de cette privation.

En un mot, une première graine de maïs cultivée dans de l'eau minéralisée artificiellement et sans silice a produit des graines fertiles qui, cultivées de la même manière, ont donné une série de quatre générations dont la dernière s'est éteinte plutôt par suite d'un accident d'expérience que d'une véritable stérilisation des produits; car il paraît vraisemblable qu'avec quelques précautions la série aurait pu se prolonger davantage.

Les analyses des récoltes obtenues dans l'eau, ou normalement en terre végétale au cours de ces expériences, prou-

vent aussi, par comparaison, combien est variable la minéralisation d'une plante et combien elle dépend des conditions qui ont présidé à l'évolution de cette plante.

Laissant de côté la silice, dont la fonction physiologique est obscure et discutable, si l'on considère un élément essentiellement actif, comme l'acide phosphorique ou la potasse, on trouve qu'un plant de maïs cultivé dans l'eau peut parcourir toutes les phases d'une évolution complète, y compris la production de graines fertiles, en mettant en œuvre et retenant dans ses tissus seulement $\frac{1}{4}$ de l'acide phosphorique et $\frac{1}{2}$ de la potasse qui furent trouvés dans une plante de même espèce et de même poids cultivée en pleine terre. Bien plus, une graine issue de quatre générations dans l'eau sans silice, semée dans un peu de terre abondamment arrosée, a pu donner une plante très vigoureuse et fertile qui, à poids égal, ne contenait pas même $\frac{1}{6}$ de la potasse fixée par une plante normale de pleine terre.

Ces faits sont d'accord avec les idées émises depuis longtemps par M. Dehérain, à la suite de recherches personnelles, à savoir que les cendres d'une plante, c'est-à-dire sa minéralisation brute, ne représentent pas quantitativement la somme des facteurs minéraux nécessaires à son évolution, mais généralement une somme supérieure; attendu que des forces purement physiques, telles que la diffusion et l'évaporation, agissant continuellement pendant la vie de la plante, amènent et accumulent dans ses tissus bien au delà souvent de ce qui est mis en œuvre par d'autres forces plus intimes, encore mal définies par le mot vague d'*assimilation*, et qui président à la génération des nouveaux organes élémentaires.

Jusqu'à un certain point, on pourrait comparer ce qui se produit naturellement dans la plante à ce qu'obtiendrait un chimiste qui, pour former un sel, verserait sans mesurer une certaine quantité d'acide dans une quantité indéterminée de base. En dehors de ce sel, il existerait généra-

lement un excédent de base ou d'acide qui n'aurait eu que peu ou point d'influence sur la production du sel et que, par conséquent, on aurait tort de compter comme un élément essentiel de la réaction.

Les cendres des plantes, pour la plupart, contiennent de ces *excédents* qui représentent une réserve, souvent inutilisée, parmi les éléments de même espèce qui ont concouru réellement au développement de la plante. Leur présence, presque constante, mais variable dans la proportion, a rendu fort difficile jusqu'ici la recherche de l'*équivalent physiologique* ou même simplement de l'*existence d'un équivalent physiologique* pour chaque élément minéral reconnu indispensable à la manifestation de la vie.

Dans mes études de culture dans l'eau, continuées depuis plus de quinze ans, j'ai cherché souvent à déterminer la minéralisation minima d'une espèce de plante, c'est-à-dire à constituer des milieux qui ne livraient à cette plante les éléments nécessaires qu'au fur et à mesure de son développement, de façon à éviter ces accumulations et réserves que favorise un milieu trop riche ou mal composé. Les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici ne sont pas encore assez précis pour me paraître devoir être publiés.

SUR LE POIDS MOLÉCULAIRE DES AMMONIAQUES DE SUBSTITUTION : I. TRIÉTHYLAMINE;

PAR MM. JAMES DEWAR ET ALEXANDER SCOTT.

Note reçue le 21 juin 1883 par la *Royal Society*.

TRADUCTION PAR M. CHARLES BAYE.

Les expériences relatives à une nouvelle détermination du poids atomique du manganèse, récemment commu-

niquées à la Société [1], nous ont conduits à poursuivre d'autres études dans ce champ de recherches; la Note suivante traite des résultats préliminaires auxquels nous sommes arrivés, concernant le poids moléculaire d'un membre d'une classe de corps qui, circonstance singulière, n'ont pas été préalablement choisis pour des déterminations soignées de ce genre. Les ammoniaques de substitution sont particulièrement propres à révéler l'effet de petites différences relativement à des nombres entiers, dans les valeurs individuelles des poids atomiques du carbone et de l'hydrogène. En choisissant des amines tertiaires, de poids moléculaire élevé, il est possible de compléter ces petits accroissements positifs ou négatifs, par l'accroissement dans le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène contenus dans le radical de substitution. En outre, on a un avantage spécial à employer pour l'expérience les dérivés de l'ammonium complètement saturés. Théoriquement il doit être possible de reconnaître par cette méthode si le poids atomique de l'hydrogène diffère de l'unité, pourvu qu'on admette que le poids atomique du carbone soit suffisamment bien défini d'après d'autres méthodes d'investigation. La difficulté de trouver, pour ces travaux, des substances parfaitement pures, et en même temps le caractère hygroscopique des composés ammoniacaux causent de sérieuses difficultés : aussi, pour vérifier l'exactitude de la méthode proposée, avons-nous fait des expériences préliminaires avec la triéthylamine.

La triéthylamine employée avait été faite par l'action du chlorure d'éthyle sur l'ammoniaque et transformée en bromure de tétraéthylammonium. Ce bromure d'un ammonium à substitution complète a été décomposé par dis-

---

(1) *On the atomic weight of manganese* (*Proceedings of the Royal Society*, 1883). Travail confirmé depuis par une étude complètement indépendante de la nôtre et effectuée par un éminent chimiste, M. Marignac.

tillation sèche en triéthylamine et en bromure d'éthyle, et la base a été séparée sous forme de chlorure. La base a été dégagée à l'état libre, par la potasse caustique, et, après dessiccation complète au moyen de l'oxyde anhydre de potassium, elle a été soumise à la distillation fractionnée.

La portion bouillant entre 90° et 91° a été transformée en bromure, et nous avons déterminé son équivalent par rapport à l'argent, d'après la méthode de Stas, avec le résultat suivant :

Poids du sel dans le vide.	Poids de l'argent dans le vide.	Poids moléculaire de $(C^2H^5)^3N, HBr$.
6,6148	3,9219	182,313
8,24088...............	4,8798	182,270

Nous avons ensuite traité par l'acide nitreux une partie de la même fraction de la base, pour faire disparaître toutes traces d'amines primaires et secondaires, et nous avons alors obtenu les résultats suivants :

Poids du sel dans le vide.	Poids de l'argent dans le vide.	Poids moléculaire de $(C^2H^5)^3N, HBr$.
5,3165....	3,1519	182,052
4,6237...............	2,74194	182,001

Le traitement par l'acide nitreux a abaissé le poids moléculaire et démontré ainsi la présence de petites quantités de bases dérivées de radicaux plus compliqués que l'éthyle, probablement de propylamine.

Après ces déterminations préliminaires, nous avons fractionné avec grand soin tout l'échantillon de triéthylamine, et nous avons mis à part, pour répéter l'opération, la portion bouillant entre 90°,2 et 95° C. Quant à la portion moyenne de cette seconde distillation, c'est-à-dire à la portion bouillant entre 90° et 90°,4, nous l'avons séparée elle-même en trois fractions, par une nouvelle distillation, et nous avons déterminé les poids moléculaires

des échantillons respectifs de la base. Le Tableau suivant donne les résultats des divers titrages :

	POIDS du sel dans le vide.	POIDS de l'argent dans le vide.	POIDS moléculaire de $(C^2H^5)^3N, HBr$.	REMARQUES.
I.	7,06272	4,18778	182,025	Premiers échantillons, bouillant entre 90° et 91°.
II.	6,4418	3,8199	182,011	Seconde fraction de I, bouillant entre 90°,2 et 90°,4.
III.	15,46765	9,18495	181,756	Première portion de II refractionné.
IV.	11,95685	7,0902	182,012	Portion moyenne et principale de II refractionné.
V.	13,9522	8,2664	182,166	Point d'ébullition le plus élevé, portion de II refractionné.

Les valeurs des poids moléculaires des divers spécimens prouvent clairement que la base n'est pas homogène, et l'analyse révèle la présence de bases à poids moléculaires plus élevés et plus bas. Sans doute, cette impureté se trouve en quantité excessivement petite, mais cette quantité est encore suffisante pour qu'on ne puisse arriver à une conclusion exacte quant à la valeur correcte pour la triéthylamine pure. Comme la méthode de titrage de Stas est capable de donner des résultats concordants à $\frac{1}{10000}$ du poids moléculaire près, la grande différence entre le premier et le troisième échantillon du dernier fractionnement $(\frac{1}{440})$ démontre que la substance est loin d'être assez pure pour la solution du problème que nous nous sommes proposé. En même temps, la moyenne et plus grande portion de la dernière distillation a probablement un poids moléculaire très approché de celui de la base pure, et ce poids peut être accepté provisoirement. Si le poids molé-

culaire du bromhydrate est 182,012, la valeur du triéthylammonium est 102,061, et si nous en retranchons la valeur pour l'ammonium trouvée par une méthode similaire de titrage, soit 18,074 (Stas), le nombre résultant 83,987 est le poids moléculaire de la molécule d'hydrocarbure C^6H^{12}. Cette valeur est probablement aussi exacte que n'importe quelle valeur de poids moléculaire d'hydrocarbure qui ait été déterminée jusqu'à présent, et elle est suffisante pour prouver que, si l'hydrogène a pour poids atomique l'unité, le carbone a 12; et ainsi l'addition de 6 atomes de carbone à 12 atomes d'hydrogène donne un poids moléculaire composé, qui peut être exprimé par un nombre entier, 84, dans les limites d'erreur expérimentale. Cette valeur peut être due à la sommation des variations positives et négatives par rapport aux valeurs respectives de 1 et de 12 pour l'hydrogène et pour le carbone, exigées par la loi de Proust, et en conséquence elle ne prouverait rien par elle-même au sujet de la loi des nombres entiers, considérée comme applicable à l'un ou l'autre atome, à moins que d'autres méthodes n'aient bien défini le poids atomique du carbone ou de l'hydrogène. De plus, les travaux de Dumas et Stas ont montré que, si l'oxygène est pris pour 16, le carbone est 12,005, de sorte que le nombre 83,987 pour C^6H^{12} exigerait que l'hydrogène fût un peu inférieur à 1 au lieu d'être supérieur, comme on l'admet généralement quand on prend comme norme $O = 16$. Quelles que soient les conclusions que des recherches ultérieures puissent amener les chimistes à adopter, il ne peut être douteux que la présente méthode puisse permettre une très grande précision dans la détermination des poids moléculaires des radicaux hydrocarburés et que son développement complet ne doive conduire à des résultats importants. Nous avons l'intention de continuer cette recherche en employant d'autres bases que la triéthylamine et nous espérons arriver à des conclusions bien nettes, en opérant

sur des substances plus pures. Nous laisserons pour le moment et nous discuterons plus tard les recherches de M. Schützenberger sur la variabilité du poids atomique du carbone, variabilité qui est loin d'être confirmée par la méthode de vérification que nous avons adoptée.

NOTE SUR L'ÉTAT DU CARBONE DANS L'ACIER;

PAR MM. FREDERICK ABEL ET W.-H. DEERING.

Traduction de M. CHARLES BAYE.

Les expériences dont nous relatons les résultats dans ce Mémoire ont été faites pour l'*Institution of mechanical Engineers*, ou du moins pour son Comité de l'acier (*Committee on steel*); nous les avons entreprises avec l'espoir de trouver dans quel état le carbone existe dans l'acier venant de subir le laminage à froid, dans l'acier trempé, dans l'acier recuit et dans les aciers intermédiaires.

Nous ne considérons les résultats obtenus que comme préliminaires. Nous avons fait deux séries d'expériences. D'après la première série, l'acier trempé se comporte autrement que l'acier laminé à froid et que l'acier recuit; traité par la solution oxydante, il ne laisse pas la même quantité de carbure de fer. La seconde série a eu pour objet de déterminer les limites de concentration entre lesquelles la solution chromique donnerait approximativement la même proportion de carbure de fer.

Première série d'expériences.

L'acier était employé sous forme de disques d'un diamètre égal à $0^{m},0625$ et d'une épaisseur égale à $0^{m},0002$. M. Paget, de Longhborough, nous avait fourni douze disques, tous coupés dans la même bande de métal. Ceux qu

avaient été coupés d'un côté de l'axe de la bande avaient reçu des numéros pairs; les autres des numéros impairs. Chaque disque pesait à peu près $6^{gr},5$.

Les disques 1, 4, 7 et 10 restèrent comme au sortir du laminage à froid. Les n°s 2, 5 et 11 furent recuits. Les n°s 3, 6, 9 et 12 furent trempés.

Voici en quoi consistait le procédé de trempe, pratiqué chez M. Paget. On chauffait également au rouge clair deux blocs de fonte, l'un creux pour recevoir les plaques, l'autre presque plat, puis on plaçait un disque entre eux et on le laissait chauffer; on le retirait ensuite rapidement et on le pressait entre deux plaques de fonte.

Dans la recuite, les disques étaient insérés entre des plaques de fer, épaisses de $0^{m},0095$, et ces plaques étaient enfermées dans une boîte de tôle mince (de $0^{m},0129$ sur $0^{m},508$ de profondeur). Cette boîte de tôle était placée au centre d'une boîte de fonte (ayant environ $0^{m},3808$ de long sur $0^{m},15234$ de large, avec une profondeur de $0^{m},0190$). L'espace entre les deux boîtes était rempli de suie puisée dans les tuyaux d'un bouilleur, au bout proche du feu. On portait ensuite tout l'appareil dans un fourneau à recuire, chauffé à un rouge clair suffisant pour écailler la boîte de fonte, mais pas assez pour la fondre. Alors on modérait le feu, on le recouvrait de cendres, et on laissait la boîte dans le fourneau sans la toucher, pendant vingt-quatre heures.

Les disques en contact avec les plaques de fer paraissent perdre du carbone pendant cette recuite; c'est ce qui résulte de nos dosages de carbone. Parmi les disques recuits, ceux qui ont été en contact avec les plaques de fer sont les n°s 2 et 11.

Le disque n° 6 a servi à doser le silicium; nous avons trouvé qu'il s'élevait à 0,20 pour 100.

Nous avons dosé le carbone total dans un disque de chaque espèce; en outre, nous avons examiné un disque

intérieur de la série recuite pour le comparer avec les disques qui avaient été recuits en contact immédiat avec le fer. Nous dosions le carbone total par le procédé ordinaire, en décomposant le métal par une solution de perchlorure de cuivre contenant du chlorure de sodium. Nous filtrions dans le tube de combustion lui-même, pour éviter les pertes que nous aurions éprouvées en transportant le dépôt de filtration et la substance carbonifère.

Dans tous les cas, nous frottions les disques avec de l'émeri fin, jusqu'à ce qu'ils fussent brillants, et nous les nettoyions à l'éther avant de nous en servir.

Voici les nombres que nous avons obtenus pour le carbone total :

Disque.	Pour 100 de carbone.
N° 2 (laminé à froid) a donné.........	1,108
» 3 (trempé)......................	1,218
» 5 (disque intérieur recuit).........	0,924
» 11 (disque extérieur, recuit).........	0,860

Nous avons dosé ce que l'on appelle le *carbone non combiné,* dans trois disques, en chauffant doucement chacun d'eux, pendant trois heures, avec 100^{cc} d'acide chlorhydrique, de densité 1,10. Le disque recuit et le disque laminé à froid furent dissous beaucoup plus rapidement que le disque trempé; le disque laminé à froid fut celui que fournit la plus grande quantité de résidu foncé. Nous recueillîmes les résidus sur de l'amiante, dans les tubes à combustion, nous les lavâmes successivement avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther et de l'eau, nous les desséchâmes et nous dosâmes le carbone par combustion selon le procédé ordinaire.

Disques.	Pour 100 de carbone.
N° 7 (laminé à froid) a laissé.........	0,096
» 8 (disque intérieur, recuit).........	0,052
» 9 (trempé)......................	0,035

Nous avons soumis trois des quatre disques restants à l'action d'une solution oxydante: bichromate de potassium dissous dans l'eau froide jusqu'à saturation, plus acide sulfurique concentré et pur, $\frac{1}{20}$ du volume précédent; dans chaque cas, 500^{cc}, quantité plus que suffisante pour l'oxydation du fer contenu dans chaque disque.

Les disques étaient au préalable bien nettoyés; nous les posions au milieu de la solution chromique, sur des tamis de toile métallique. Voici comment se comportèrent les trois disques.

Disque n° 4, laminé à froid. — Le métal commença à se dissoudre dès qu'on éleva la température; très faible dégagement de gaz. Le liquide fut abandonné au repos pendant cinq jours. Le tamis retint une petite quantité de particules noires, qui étaient attirées par l'aimant et qui, sous le microscope, paraissaient comme des paillettes.

Disque n° 2, recuit. — Le métal ne commença pas à se dissoudre avant cinq heures; le liquide resta d'un rouge clair. Après ce laps de temps, la dissolution s'effectua lentement. Au bout de cinq jours, il resta sur le fil de platine une grande quantité de matière noire écailleuse; elle était attirée par l'aimant et au microscope elle semblait très pailletée.

Disque n° 12, trempé. — Le métal fut immédiatement attaqué avec fort dégagement de gaz. Au bout de cinq jours, il resta sur le tamis une petite quantité de matière couleur chamois, renfermant quelques parcelles foncées. Ces parcelles étaient attirées par l'aimant; vues au microscope, elles ressemblaient à des paillettes. La matière claire était probablement de la silice. La température du laboratoire était d'environ 18°C. Dans chaque expérience, un petit sédiment noir, ayant traversé le tamis, se déposa au fond du vase. Le dépôt sur le tamis fut précipité par le lavage dans la liqueur chromique, où nous laissâmes reposer pendant treize jours encore, à la température ordinaire de la chambre. Durée totale du traitement : dix-huit jours. Les dépôts furent ensuite recueillis sur de l'amiante dans des tubes où ils devaient être brûlés; nous les lavâmes avec de l'eau, de l'alcool et

de l'éther, nous les desséchâmes, et nous les brûlâmes dans de l'oxygène comme d'ordinaire. Le fer fut estimé d'après les résultats de la combustion.

Voici les quantités de carbone et de fer que contenaient ces résidus :

Disques.	Carbone pour 100.	Fer pour 100.
N° 4 (provenant du laminage à froid)..	1,039	5,87
» 2 (disque extérieur, recuit).......	0,830	4,74
» 12 (trempé).....................	0,178	0,70

En comparant ces quantités de carbone avec les proportions de carbone total dans les disques correspondants, on verra que le traitement par l'acide chromique a laissé, sous forme de carbure de fer, la totalité, à très peu de chose près, du carbone provenant du disque laminé à froid et, pour le disque recuit, une quantité bien plus voisine encore de la totalité. Ainsi :

Disque.	Carbone total pour 100.	Carbone dans le résidu du traitement par l'acide chromique pour 100.
N° 1 (laminé à froid) a donné.	1,108	»
» 4 (laminé à froid)........	»	1,039
» 11 (disque extérieur, recuit).	0,860	»
» 2 (disque extérieur, recuit).	»	0,830

D'autre part, le traitement chromique n'a laissé dans le résidu solide qu'un sixième environ du carbone total du disque trempé. De plus, la proportion du carbone au fer dans le résidu du disque trempé était plus grande que dans le résidu des deux autres disques. Ainsi :

Disque.	Carbone.	Fer.
N° 4 (laminé à froid).........	1	5,64
» 2 (recuit)................	1	5,72
» 12 (trempé)...............	1	3,93

Il est intéressant d'observer que, pour le disque recuit et

le disque laminé à froid, le rapport est à peu près le même; le carbone et le fer y sont à peu près dans les proportions correspondant à un carbure de fer ayant pour formule Fe^6C^5.

Nous avons réservé le dernier disque pour voir si le carbure de fer résisterait à l'action d'une solution d'acide chromique contenant un grand excès d'acide sulfurique. Le disque (n° 10, laminé à froid) fut placé dans 500cc de la même solution chromique, additionnés de 40gr d'acide sulfurique. La dissolution commença immédiatement avec dégagement de gaz; au bout de vingt-quatre heures, l'action était terminée; il restait une grande quantité de poudre noire lourde. Cette poudre fut laissée dans le dissolvant pendant neuf jours; elle donna à l'analyse 0,84 de carbone et 1,104 de fer pour 100 de disque.

Avec ce grand excès d'acide, le carbure fut attaqué; mais, tandis que la plus grande partie du fer se dissolvait, presque tout le carbone restait à l'état solide; le résidu consistait probablement en carbure de fer et en hydrate de carbone.

Il aurait été très désirable de traiter ces résidus par l'acide chlorhydrique et de déterminer la quantité de carbone qui s'était convertie en hydrocarbures; mais, la substance étant usée, nous avons réservé pour plus tard la préparation et l'examen approfondi du carbure de fer.

Avant de faire connaître le résultat des expériences que nous avons faites ensuite, il est opportun de donner ici un aperçu des travaux antérieurs sur la relation entre le fer et le carbone.

Karsten donne, pour la composition de la fonte complètement saturée de carbone au point de fusion du composé, des nombres correspondant à Fe^4C (le poids atomique du fer étant probablement 27, et le poids atomique du carbone étant 6). Ces nombres sont déduits de l'analyse d'une fonte

blanche miroitante ; mais, comme Percy l'a signalé, Karsten n'a pas fait attention au manganèse.

Faraday et Stodart ont préparé un carbure de fer gris foncé, fusible, en fondant du fer ou de l'acier finement divisé, une fois ou plusieurs fois, avec du charbon. Le *Traité de Chimie* de Gmelin donne une analyse de carbure de fer, faite par ces chimistes ; elle se rapporte vraisemblablement à cette préparation.

Ils ont trouvé 94,36 pour 100 de Fe et 5,64 pour 100 de C; l'un des constituants est probablement estimé par différence, et il n'est pas fait mention (dans Gmelin) de l'absence ou de la présence du manganèse. En recalculant la formule pour $Fe = 56$ et $C = 12$, on trouverait des nombres intermédiaires entre Fe^4C et Fe^3C.

Percy a chauffé fortement du sesquioxyde de fer pur, avec un excès de carbure, et il a obtenu des boutons d'un fer très graphitique à froid. Une de ses préparations contenait 95 pour 100 de fer; une seconde, 95,66 pour 100 de fer et 4,56 pour 100 de graphite; une troisième, 95,85 pour 100 de fer; une quatrième, 95,13 pour 100 de fer et 4,63 pour 100 de graphite. D'après les dosages de fer, 4,15 pour 100 seraient la plus petite quantité de carbone absorbée par le fer fondu, et 4,87 pour 100 seraient la plus grande.

Karsten décrit aussi un carbure de fer, FeC^3, laissé par l'action, point trop prolongée, des acides dilués sur le fer en barre ou sur de l'acier, lentement refroidi. Ce résidu serait une masse graphitoïde, mais magnétique, qui, brûlée après lavage et dessiccation, laisse de 82 à 94 pour 100 d'oxyde ferrique, et qui, par conséquent, est probablement FeC^3 (*Traité de Chimie* de Gmelin). La composition de la substance décrite est évidemment très peu définie, et Karsten lui-même, à une date postérieure, admettait qu'il n'y avait pas de preuve satisfaisante de l'existence d'un tel carbure.

La préparation du carbure FeC par Berthier, au moyen du brome ou de l'iode agissant sur l'acier fondu, n'était pas satisfaisante, car la réaction n'avait point de limite précise. Caron ne réussit pas à préparer le carbure défini de Berthier; il le regarde comme étant probablement un mélange de carbone et de métal, mélange dans lequel le métal est protégé mécaniquement par le carbone contre l'action dissolvante.

Faraday et Stodart disent que l'acier trempé, plongé dans l'acide sulfurique dilué, se recouvre d'une petite quantité de poudre métallique noire, et que, dans le même laps de temps, l'acier non trempé se recouvre de huit fois la même quantité de poudre grise, molle, cohérente, pouvant être coupée au couteau et paraissant consister en un carbure de fer.

Karsten, lui aussi, a observé des différences qualitatives dans la manière dont les acides dilués agissent sur l'acier trempé et sur l'acier non trempé.

Si l'on ajoute aux travaux précédents les nombreuses analyses qui ont été publiées sur la fonte, etc., on aura à peu près tout ce qui a été dit d'un peu précis sur la combinaison du fer et du carbone. En ce qui concerne la quantité de carbone exigée pour saturer le fer carburé, à l'état de fusion, les expériences de Percy donnent, comme maximum, 4,87 pour 100 de carbone.

Il est difficile de tirer des conclusions des analyses de fonte, car les fontes blanches miroitantes contiennent généralement du manganèse; elles contiennent aussi du silicium en grande quantité; ce qui ajoute encore à la difficulté, c'est qu'on n'est pas certain que le fer ait été saturé de carbone pendant la fusion.

Au lieu de saturer le fer de carbone, à une température supérieure au point de fusion du carbure résultant, et de trouver, par dosage du carbone total dans le composé solidifié, le carbone qui a été à l'état liquide (et probablement

à l'état de combinaison chimique), nous avons essayé de dissoudre l'excès de fer métallique d'un acier contenant environ 1 pour 100 de carbone.

A cette dose de carbone, le fer n'est pas saturé, et la matière est exempte de carbone non combiné. L'emploi d'une solution d'acide chromique et d'acide sulfurique a, sur l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dilué, employé par les précédents expérimentateurs, l'avantage d'empêcher en très grande partie la formation de l'hydrogène, et de signaler aux yeux le moment où la réaction s'arrête, le carbure de fer cessant dès lors de réduire l'acide chromique.

Seconde série d'expériences.

L'acier employé était sous forme d'une mince feuille, pesant 175^{gr} et épaisse de $0^{m},0002$. Pour la préparer, on avait commencé par fondre de l'acier boursouflé de cémentation ; le lingot avait ensuite été laminé à froid et relaminé en travers, puis recuit plusieurs fois entre les divers rouleaux.

Nous avons analysé une partie de la feuille. Elle contenait : carbone, 1,144 pour 100 ; silice, 0,166 pour 100 ; manganèse, 0,104 pour 100. Nous avons employé en expériences les deux tiers de l'acier, puis nous avons fait un autre dosage du carbone total ; nous avons trouvé 1,108 pour 100. Nous avons pris pour nos calculs le premier nombre (1,144 pour 100). Nous désirions étudier la combinaison magnétique de carbone et de fer obtenue dans la première série d'expériences, et, plus spécialement, nous renseigner sur ces trois points : 1° sa composition est-elle indépendante, entre des limites assez écartées, de la force de la solution chromique employée? 2° Entre ces limites, obtient-on une quantité constante de carbure pour 100 d'acier? 3° Quelle quantité de carbone de ce carbure resterait non convertie en hydrocarbures, après le traitement par l'acide chlorhydrique chaud.

Le poids de l'acier soumis dans un vase à l'action de la solution chromique était d'environ 7^{gr} à $7^{gr},5$. Avant d'attaquer les morceaux d'acier, on les polissait à l'émeri et on les nettoyait à l'éther.

On peut prendre pour type des solutions d'acide chromique la préparation 2 : à une solution de bichromate de potassium, froide (19 à 20°C) et contenant 99^{gr} de ce sel pour 1000^{cc} de solution, ajouter de l'acide sulfurique concentré et pur dans la proportion de $0^{gr},9$ d'acide pour 1^{gr} de bichromate. L'équation

$$\begin{aligned} &Fe^2 + K^2Cr^2O^7 + 8H^2SO^4 \\ &\quad = Fe^2(SO^4)^3 + Cr^2(SO^4)^3 + 2KHSO^4 + 7H^2O \end{aligned}$$

exige $0^{gr},84867$ d'acide sulfurique pour 1^{gr} du bichromate et 1000^{cc} de la solution ainsi préparée dissoudraient $9^{gr},226$ de fer. Nous apprécions donc la force de la solution en évaluant l'oxygène disponible. La quantité de solution employée était toujours considérablement en excès de la quantité exigée pour dissoudre l'acier employé.

La solution que nous avons employée pour obtenir la préparation I était un peu plus faible; elle avait 0,8 de la force de la solution employée pour la préparation II.

La préparation III a été produite avec une solution chromique beaucoup plus faible; nous voulions que sa concentration fût 0,5 de celle de la préparation II; sa concentration réelle était de 0,44.

Pour préparer IV, nous avons mélangé une solution chaude de bichromate avec la quantité voulue d'acide sulfurique (1^{gr} de bichromate pour $0^{gr},9$ d'acide sulfurique), et la concentration que nous voulions atteindre était double de celle de la préparation II. Nous avons préparé deux quantités différentes de liquide; mais la concentration de l'une et de l'autre ne dépassait guère que de moitié celle de la préparation II (1,44 de sa force en acide chromique dans un cas et 1,65 dans l'autre); dans les deux cas, un peu

d'acide chromique avait cristallisé, avec le bisulfate de potassium, pendant le refroidissement.

Le mode de traitement de l'acier par les solutions chromiques était le même dans tous les cas. Le dissolvant était contenu dans un gobelet de verre, et le morceau d'acier pesé était posé au centre du liquide sur un tamis de toile de platine. L'acier, quoique bien nettoyé, restait fréquemment inattaqué dans le liquide, même pendant des jours entiers, quand on se bornait à le plonger et à le laisser au repos; quand, au contraire, on avait commencé par l'humecter avec la solution chromique et à l'exposer à l'air en cet état une minute ou deux avant l'immersion, l'attaque commençait immédiatement. Les petits tamis de platine étaient placés dans des entonnoirs recouverts de verre et supportés dans le liquide par des cylindres de verre. La solution lourde de sulfate de fer descendait par l'entonnoir, au fur et à mesure de sa production, et il s'établissait ainsi une circulation continue du dissolvant. Les expériences étaient faites aux températures ordinaires des laboratoires.

Préparation I. — Quatre morceaux d'acier (de 7^{gr} à $7^{gr},5$ chacun) furent exposés, dans des vases séparés, à l'action du dissolvant de la force décrite; nous employâmes pour chaque morceau d'acier 1000^{cc} de la solution. Au bout de deux jours, il ne restait sur le tamis que de petites quantités d'une poudre gris noir; nous la fîmes tomber, en la lavant, dans la liqueur chromique et nous la laissâmes reposer de huit à quatorze jours dans la solution, avec la poudre qui s'était rassemblée au fond du vase; le laps de temps variait avec la date à laquelle les diverses expériences avaient été commencées. Dans chaque cas, il y avait un excès considérable d'acide chromique dans la solution. Les quatre dépôts furent alors transportés dans un vase; 500^{cc} de la solution chromique fraîche furent placés sur le produit mixte, qui fut abandonné au repos dans le dissolvant, pen-

dant quatre jours, à la température ordinaire. Durant ce temps, il n'y eut pas réduction d'acide chromique. Le résultat de l'opération fut une poudre lourde, d'un noir gris, fortement attirée par l'aimant; nous la lavâmes avec de l'eau plusieurs fois, puis avec de l'alcool, finalement avec de l'éther; enfin, nous la desséchâmes dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'elle cessât de perdre une partie appréciable de son poids. Nous filtrâmes les liquides employés au lavage et nous dosâmes le fer dans la petite quantité de matière sur le filtre; nous calculâmes le poids de carbure correspondant, au moyen des nombres obtenus par l'analyse de la masse du produit, et nous ajoutâmes le nombre ainsi trouvé au poids du carbure déterminé directement.

La quantité de résidu sec ou d'acier ainsi obtenue pour 100 parties d'acier était 13,25.

Les deux premières analyses furent faites par le procédé au chlorure de cuivre, le fer étant estimé dans le liquide filtré, après que le cuivre avait été transformé en sulfate et précipité par un courant électrique. Cependant la substance était difficilement attaquée par le chlorure de cuivre: point de réaction à la température ordinaire, même au bout de vingt-quatre heures; nouvelle preuve que le fer métallique avait été complètement enlevé par le traitement chromique. Il fallut donc chauffer la substance et le chlorure de cuivre, ce qui, probablement, donna lieu à une légère perte de carbone, par conversion en hydrocarbure. Le résidu carbonifère resta dans un état de division tel que la filtration fut un peu difficile.

Après les deux premières analyses, nous changeâmes de procédé, afin d'éviter cette difficulté de filtration et la perte probable de carbone : nous plaçâmes les hydrocarbures dans une nacelle de platine et nous les analysâmes par combustion directe dans l'oxygène. Nous faisions passer le gaz sur une courte longueur d'oxyde de cuivre, à la ma-

nière ordinaire. Nous dosâmes ensuite le fer dans l'oxyde resté dans la nacelle.

Nous pesions l'eau produite dans les combustions directes. La quantité d'eau indique jusqu'à quel point la substance a été desséchée et la grande augmentation obtenue dans la proportion d'eau de la préparation IV montre que, dans cette préparation, le carbure de fer s'était décomposé avec formation d'hydrate de carbone. Le long contact des hydrocarbures avec l'excès de solution d'acide chromique les empêcherait de contenir de l'oxygène absorbé.

Quoique faits avec grand soin, les dosages d'eau ont probablement, d'après la nature des expériences, donné des résultats légèrement trop élevés.

Les deux premières analyses de la préparation I, faites par le procédé au chlorure de cuivre, ont donné 6,83 et 6,69 pour 100 de carbone. Le fer (dosé dans ces deux analyses, après précipitation du cuivre par l'électricité) se montait à 91,29 et à 92,16 pour 100.

Voici les quantités de carbure pour 100 obtenues par combustion directe :

Carbone	7,31
Fer	90,42
Eau	2,37

Le carbure ne contenait pas de silice.

Pour déterminer quelle proportion de carbone de ce produit ne se transformerait pas en hydrocarbures sous l'influence du traitement par l'acide chlorhydrique, nous chauffâmes au bain-marie $0^{gr},5$ à 1^{gr} du carbure avec un excès d'acide (densité 1,10); nous recueillîmes sur de l'amiante la matière non dissoute; elle fut lavée successivement avec de l'eau froide, de l'alcool froid et de l'éther chaud, puis balayée par un courant d'hydrogène nous dosâmes ensuite le carbone, par combustion dans l'oxygène, etc., selon le procédé habituel.

Dans une expérience, le carbone non transformé en hydrocarbure se montait à 1,410 pour 100 du carbure, ou à 20,87 pour 100 du carbone contenu dans le carbure; dans une seconde expérience, le carbone non transformé se montait à 1,238 pour 100 du carbure, ou à 16,93 pour 100 du carbone contenu dans le carbure.

Préparation II. — Nous avons déjà décrit sous le nom de préparation II la solution chromique employée. Deux morceaux d'acier, pesant chacun $7^{gr},5$ environ, furent traités chacun par $125o^{cc}$ de la solution chromique, et le traitement fut continué pendant deux jours. Les produits, de la même nature que ceux constituant la préparation I, furent alors transportés dans un seul vase et laissés pendant plus de deux jours en contact avec $25o^{cc}$ de solution chromique fraîche, qui parut inaltérée au bout de ce laps de temps.

La quantité de carbure ainsi obtenue pour 100 d'acier était 14,16.

Voici les proportions pour 100 que le produit desséché donna par combustion directe :

Carbone.................	7,21
Fer.....................	90,64
Eau.....................	2,27

Le carbone restant, non converti en hydrocarbures à la suite du traitement de ce produit par l'acide chlorhydrique, s'élevait à 1,269 pour 100 du carbone ou à 17,60 pour 100 de carbone contenu dans le carbure.

Préparation III. — Deux morceaux d'acier, pesant chacun $7^{gr},5$ environ, furent traités pendant cinq jours, dans des vases séparés, chacun par 2000^{cc} de la solution chromique, comparativement faible, que nous avons déjà décrite sous le nom de préparation III. Les produits réunis furent ensuite laissés pendant cinq jours dans 500^{cc} de solution chromique fraîche; cette solution ne parut aucunement réduite.

La quantité de carbure obtenue pour 100 parties d'acier fut de 15,34.

Voici les proportions pour 100, données par les combustions directes du carbure :

Carbone......	6,84	6,84	»
Fer..........	91,53	91,50	91,50
Eau..........	1,63	»	»

le carbone non transformé en hydrocarbures sous l'influence du traitement du carbure par l'acide chlorhydrique s'élevant à 0,836 pour 100 du carbure ou à 12,22 pour 100 du carbone contenu dans le carbure.

Préparation IV. — $14^{gr},7$ d'acier furent traités par la solution chromique décrite sous le nom de préparation IV. L'acier resta pendant trois jours avec 1900^{cc} de la solution chromique, dont la force était 1,44 fois celle de la solution employée pour la préparation 2. Le produit obtenu fut ensuite laissé en contact avec 350^{cc} de la solution la plus forte (1,65 fois la force de la préparation II); au bout de ce laps de temps, cette solution ne parut que légèrement réduite.

La quantité de produit obtenu de 100 parties d'acier n'était que de 4,66.

Une combustion directe a montré qu'il avait la composition pour 100 que voici :

Carbone............	11,77
Fer................	80,57
Eau................	5,57

Il manque à peu près 2 pour 100 en tout; la substance contenait peut-être plus d'oxygène qu'il n'en fallait pour former de l'eau ; de là probablement cette perte. Ce produit était attiré par l'aimant, comme les autres, mais il était plus foncé; c'était évidemment un mélange de carbure de fer et d'hydrate de carbone, oxydé, résultant de la décomposition du carbure de fer primitif.

		PRÉPARATIONS			
		I.	II.	III.	IV.
Carbure obtenu pour 100 d'acier		13,25	14,16	15,34	4,66 ou 4 pour 100 de Fe^3C (²)
Composition p. 100 du carbure :	Carbone	7,31	»	»	»
	Fer	90,42	»	»	»
	Eau	2,37	»	»	»
Proportion atomique		$Fe^{2,65}C'$	$Fe^{2,694}C'$	$Fe^{2,867}C'$	0,266 (²)
Parties de carbone obtenues sous forme de carbure pour 100 d'acier (¹)		0,969	1,021	1,049	»
Parties de carbone non transformées en hydrocarbures sous l'influence du traitement du carbure par HCl :	Pour 100 de carbone	1,410 1,238	1,269	0,836	»
	Pour 100 de carbone contenu dans le carbure	20,87 16,93	17,60	12,22	»

(¹) Si le traitement chromique n'avait pas produit de perte de carbone, la quantité de carbone obtenue à l'état de carbure aurait été de 1,144 pour 100, représentant la quantité totale de carbone dans cet acier.

(²) Nombre que l'on a calculé, dans ce cas, d'après le fer, en prenant Fe^3C pour la composition du carbure réel présent.

Il n'y avait pas assez de matière pour une seconde analyse, ni pour le traitement par l'acide chlorhydrique.

Nous déterminâmes la quantité de carbone non convertie en hydrocarbure sous l'influence du traitement de l'acier primitif par l'acide chlorhydrique, et nous trouvâmes qu'elle s'élevait à 0,039 pour 100 de l'acier, ce qui donne 3,41 pour 100 de carbone dans l'acier.

Voici, sous forme de Tableau, les résultats obtenus au moyen de ces quatre préparations :

L'examen des résultats précédents suggère les réflexions suivantes :

1. Les deux solutions chromiques employées pour les préparations I et II (faites au moyen de bichromate de potassium presque saturé à froid) ont donné des résultats presque semblables, sous le rapport de la proportion pour 100 de produit obtenue au moyen de l'acier, et de la composition pour 100 du produit. La troisième solution, beaucoup plus faible, a fourni des résultats qui doivent être regardés comme ressemblant beaucoup à ceux obtenus avec les deux autres solutions, si l'on tient compte des petites quantités de substance dont il s'agit et des difficultés inhérentes à ce genre d'analyses.

Nous avons pu avantageusement raccourcir beaucoup le laps de temps pendant lequel l'acier était traité par les solutions chromiques. La prolongation de ce traitement avait pour objet l'enlèvement de tout excès de fer métallique; mais il peut aussi avoir déterminé une formation d'hydrate de carbone.

2. Les résultats obtenus avec la préparation chromique la plus forte (préparation IV) indiquent qu'on a dépassé ici la limite à partir de laquelle le carbure ne peut pas résister à la concentration de la solution oxydante. Non seulement il s'est perdu dans ce cas beaucoup de carbone à l'état d'hydrocarbures (ou peut-être à l'état de produit soluble,

d'oxydation), mais le fer, dans le carbure séparé, a été fortement attaqué, et il ne reste qu'une proportion de carbure relativement petite, avec du carbone séparé, ce dernier se trouvant en partie sous forme hydratée et peut-être aussi sous forme insoluble partiellement oxydée.

3. Les petites quantités d'eau obtenues lors de la combustion des préparations I, II et III peuvent indiquer que, dans ces préparations aussi, de petites quantités d'hydrate de carbone se trouvent avec le carbure de fer. C'est ce qui peut résulter de l'action des solutions chromiques sur le carbure séparé, en premier lieu, et ce qui peut expliquer que le fer et le carbone se trouvent en proportion atomique, pas très définie, il est vrai, mais uniforme, en somme, dans les produits des préparations I, II et III.

4. Si l'on déduit des proportions de carbone total dans les produits des préparations I, II et III le carbone non converti en hydrocarbures sous l'influence du traitement des produits par l'acide chlorhydrique, les résultats présentent une uniformité qui, si elle est accidentelle, est assez remarquable.

Ainsi :

	PRÉPARATIONS		
	I.	II.	III.
Proportion pour 100 de carbone total.........	7,31	7,21	6,84
Perte de carbone non converti en hydrocarbure.	1,38	1,27	0,84
Il reste : carbone pour 100..................	5,93	5,94	6,00

Le rapport atomique entre ce résidu pour 100 de carbone et le fer est de 1 à 3,270.

L'hydrogène formé par l'acide chlorhydrique et un carbure de fer Fe^3C, c'est-à-dire H^6 pour C, serait théoriquement plus que suffisant pour transformer le carbone, même

en paraffine; néanmoins, il est possible que l'hydrogénation prédominante du carbone soit accompagnée d'une petite formation d'hydrate.

Pour nous renseigner sur la quantité relative de carbone combiné, hydrogéné et hydraté, nous avons fait une expérience avec du ferromanganèse du commerce, contenant à peu près autant de carbone que les carbures qui viennent d'être décrits et qui provenaient de l'acier. Le ferromanganèse contenait :

	Pour 100.
Carbone total......	6,50
Manganèse	83,90
Fer...............	8,10
Silicium	0,45

Il est intéressant d'observer qu'il a la composition d'un monocarbure trimanganique de substitution

$$\left(\tfrac{11}{12}\mathrm{Mn}\,\tfrac{1}{12}\mathrm{Fe}\right)^3\mathrm{C}^2.$$

Le ferromanganèse en poudre fut chauffé avec de l'acide chlorhydrique ; l'huile et la matière carbonée furent traitées comme les préparations d'acier, c'est-à-dire filtrées, traitées d'abord par l'alcool, ensuite par l'éther, puis desséchées ; enfin nous dosâmes le résidu de carbone par combustion, selon le procédé ordinaire. Nous trouvâmes que la quantité de carbone non convertie en hydrocarbures était de 0,975 pour 100 de ferromanganèse, ou de 15 pour 100 parties de carbone. Cette proportion de carbone non hydrogéné est, à une très petite différence près, celle qui a été obtenue par un traitement semblable des trois premières préparations de carbure d'acier.

Le résidu carbonifère de l'action de l'acide chlorhydrique sur le ferromanganèse fut mis en digestion avec de la potasse caustique (densité 1,1) ; mais, dans ce cas comme dans d'autres, nous n'enlevâmes qu'une petite quantité de silice

et point d'hydrate de carbone soluble dans la potasse. Toutefois, il est improbable que ce résidu carbonifère fût du graphite; il ne ressemblait pas à cette substance.

5. La quantité de carbone séparé sous forme solide, à l'état de carbure et d'hydrate de carbone, se rapproche davantage de la quantité totale (1,144 pour 100) de carbone que contenait l'acier, dans le cas du n° III, où nous avons employé la solution la plus faible, résultat que nous avions prévu.

6. En résumé, ces résultats, plus complets à tous égards que ceux obtenus dans la première série préliminaire d'expériences, confirment l'opinion selon laquelle la matière séparée de l'acier laminé à froid, par les solutions chromique et sulfurique au-dessous d'une certaine force, contient un carbure de fer se rapprochant de la formule Fe^3C^1 ou un multiple de cette formule. Les nombres exigés par par Fe^3C^1 sont intermédiaires entre ceux fourmis par la composition centésimale primitive des préparations I, II et III, et ceux fournis par ces préparations après déduction du carbone non hydrogéné.

Vu la prolongation du traitement par les solutions d'acide chromique dans la seconde série d'expériences, il est surprenant que, dans la première série, on ait obtenu beaucoup moins de fer proportionnellement au carbone. Si nous avions eu assez de matière pour doser ce qu'on appelle le carbone non combiné, nous aurions peut-être trouvé qu'une grande quantité du carbone des deux carbures préparés dans les premières expériences préliminaires n'était pas en combinaison avec le fer.

Les résultats de ces expériences avec de l'acier laminé à froid, d'une composition particulière, paraissent corroborer l'opinion selon laquelle le carbone de l'acier n'est pas simplement diffusé mécaniquement à travers la masse, mais se trouve sous forme d'un carbure de fer, produit défini, capable de résister aux effets oxydants d'un agent qui

exerce une action dissolvante rapide sur le fer à travers lequel le carbure est distribué.

Ce carbure diffère-t-il de composition dans les différentes sortes d'acier qui sont dans le même état de préparation (c'est-à-dire laminées à froid ou récentes)? Nous éluciderons cette question par d'autres expériences. Les expériences que nous avons déjà décrites et qui ont été faites avec de petits spécimens d'acier laminé à froid, recuit ou durci, semblent indiquer que l'état du carbure dans le métal est affecté par la trempe assez pour que ce métal perde de son pouvoir de résister à l'action décomposante d'un agent oxydant tel que la solution d'acide chromique.

Nous espérons avoir l'occasion de continuer ces expériences avec de l'acier de cémentation non fondu et avec d'autres aciers en lingots, dans le même état ou dans d'autres états de trempe, en nous servant de la solution chromique la plus faible, celle qui a donné les résultats les plus favorables; nous espérons également être à même d'examiner la manière dont se comportent le carbone et le manganèse, sur lesquels nous n'avons pas d'indications précises.

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION DES GAZ PAR LE PLATINE;

Par M. BERTHELOT.

I.

L'étude de la polarisation électrolytique m'a conduit à rechercher la chaleur dégagée dans l'absorption des gaz par le platine, spécialement dans celle de l'hydrogène et de l'oxygène.

J'ai opéré avec du platine sous diverses formes : mousse, métal réduit par l'acide formique, noir de platine.

Le métal était renfermé dans un petit ballon de verre, de 75^{cc} environ, pourvu de robinets de verre et qui contenait de 50^{gr} à 120^{gr} de métal. On le place dans un calorimètre. On fait le vide dans le ballon; on le pèse, puis on y laisse arriver le gaz, de façon à saturer le platine, sous une pression aussi voisine que possible de la pression atmosphérique. On pèse ensuite : l'augmentation de poids donne le gaz absorbé.

Cela fait, on retire, à l'aide de la pompe à mercure, tout le gaz possible, d'abord à froid, puis à 200° : en mesurant chaque fois ce gaz et en déterminant les pertes de poids, consécutives à son extraction.

Voici la figure de l'appareil : B est le ballon rempli de platine et suspendu au milieu du bain d'huile M.

r est son robinet, rodé à l'émeri dans le col.

Pour assurer la fermeture, la jonction du ballon au robinet se fait à l'aide d'une feuille de caoutchouc distendue *c*, et enroulée dix à douze fois, puis fixée à l'aide d'un fil de caoutchouc.

c', une jonction analogue.

c' réunit l'autre extrémité du robinet avec le second robinet à trois voies T, précédé d'un caoutchouc *gg'*.

Un petit ballon P', à tubulure intérieure soudée, protège l'appareil contre le reflux du mercure venant de la pompe.

Le second robinet T peut communiquer, d'un côté, avec une pompe à mercure placée en GG'.

De l'autre côté, il est fixé, par l'intermédiaire de tubes de caoutchouc épais *h*, *h'*, en *f*, sur un siphon capillaire renversé *ss*; ce siphon est plus large au voisinage de la jonction et pourvu d'une boule *b* remplie de coton, laquelle est destinée à arrêter les projections de mercure venant de la cuve.

Un petit ballon P, à tubulure intérieure soudée, semblable au précédent, complète cette garantie.

Le siphon se prolonge ensuite sous la cuve et remonte en S jusqu'à la partie supérieure d'une grande éprouvette E, contenant un demi-litre de gaz.

Plusieurs éprouvettes sont semblablement disposées à

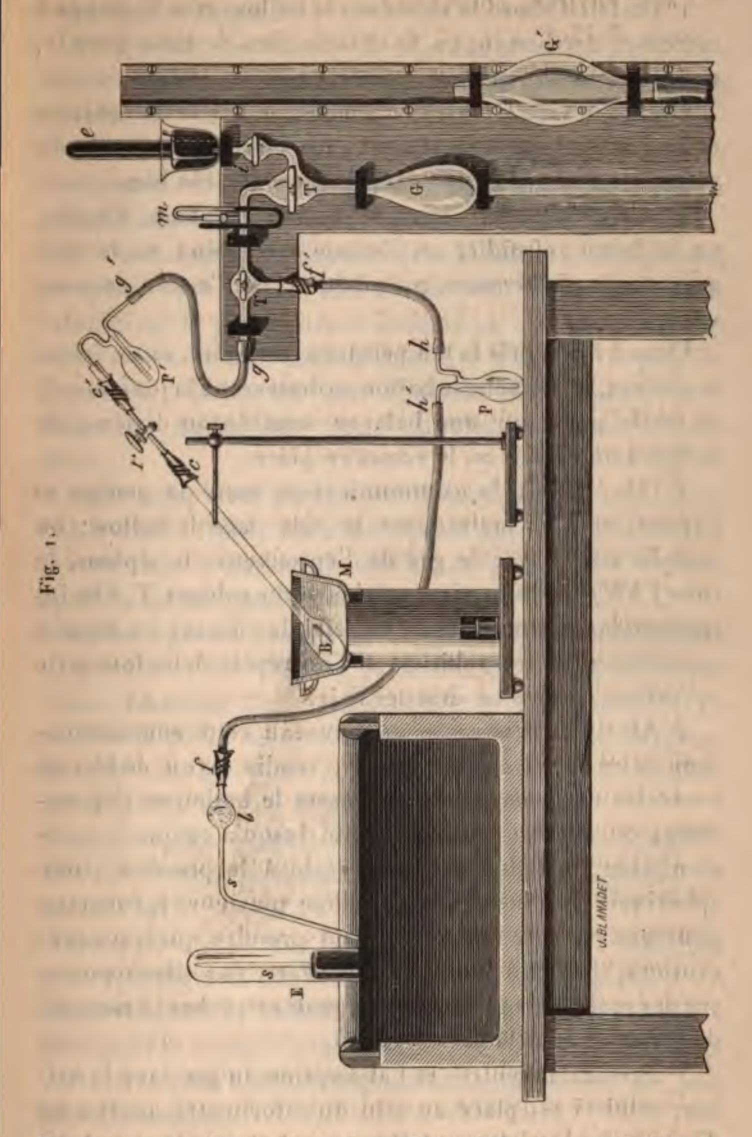


Fig. 1.

l'avance, pour le cas où un demi-litre de gaz ne suffirait pas.

Décrivons la suite de l'opération.

1° On fait d'abord le vide dans le ballon, avec la pompe à mercure. Au besoin, on le chauffe dans le bain d'huile, maintenu à 150° ou 200°, pendant cette opération.

Quand le vide est fait exactement, on ferme les robinets et l'on attend quelque temps; puis on vérifie à l'aide du manomètre *m* de la pompe, si l'appareil tient bien.

2° Cela fait, on retire le ballon du bain d'huile, on le laisse refroidir, on l'essuie avec soin; on le lave avec un peu de benzine, puis d'éther, on l'essuie de nouveau.

Quand il a repris la température ordinaire, on en ferme le robinet, on détache le ballon en desserrant la jonction c', et on le porte sur une balance sensible au dixième de milligramme, puis on le remet en place.

3° On établit la communication entre la pompe et l'éprouvette, en maintenant le vide dans le ballon; on remplit ainsi, avec le gaz de l'éprouvette, le siphon, le tube $fhh'f'$ et la partie antérieure du robinet T. On intercepte la communication, on refait le vide sur les espaces contenus entre les robinets et l'on répète deux fois cette opération, pour bien évacuer l'air.

4° Alors on intercepte de nouveau cette communication entre la cuve et la pompe, tandis qu'on établit au contraire une communication entre le ballon et l'éprouvette; on abaisse cette dernière, jusqu'à ce que la pression dans le ballon devienne égale à la pression atmosphérique. Au besoin, on emploie plusieurs éprouvettes pour arriver à ce résultat. Il faut prendre quelques précautions, faciles à imaginer d'ailleurs, car elles reposent sur des mouvements de robinet, pour empêcher le mercure de pénétrer au delà de la boule *b*.

5° Pendant la rentrée et l'absorption du gaz dans le ballon, celui-ci est placé au sein du calorimètre, où il a été disposé une demi-heure à l'avance, de façon à en prendre

la température. On mesure la chaleur dégagée pendant l'absorption du gaz.

6° Cela fait, on détache de nouveau la jonction c' et l'on repèse le ballon. Son augmentation de poids indique la quantité de gaz absorbé.

On peut vérifier en outre si ce gaz a continué lentement à se fixer sur le platine, ce que le manomètre *m* de la pompe indique aussitôt.

7° On évacue le gaz contenu dans le ballon avec la pompe, en opérant soit à froid, soit à 100°, soit à 200°, puis on le refoule sur la petite cuve à mercure en *e* et on le mesure.

On vérifie si une portion demeure fixée sur le platine, d'après le volume du gaz, contrôlé par la pesée ultérieure du ballon sur lequel on vient de faire le vide final.

Cette pesée a été exécutée, dans certains cas, après avoir fait le vide à froid; elle a été répétée après avoir reproduit le vide sur le ballon chauffé à 100°, et répétée encore, après la même opération effectuée à 200°.

8° En opérant ainsi avec l'hydrogène, surtout à haute température, on constate parfois une certaine formation d'eau, résultant de la préexistence de l'oxygène dans le platine et de la réaction de l'hydrogène sur cet oxygène. Dans ce cas, on évacue cette eau, par une suite de distillations dans le vide de la pompe.

L'appareil se prête à des expériences et à des contrôles très variés, dont quelques-uns viennent d'être signalés : il en sera parlé plus loin à l'occasion.

Dans les cas où une température de 200° ne suffit pas pour redégager la totalité des gaz fixés sur le platine, on laisse refroidir le ballon; on le détache, on en extrait le platine et l'on place celui-ci dans un tube cylindrique de verre très peu fusible, disposé horizontalement sur une grille à analyse.

Ce tube est fermé par un bout et rétréci de l'autre, de

façon à permettre de l'ajuster avec la pompe à mercure, à l'aide d'un joint de caoutchouc tenant le vide.

On y fait alors le vide et on le chauffe graduellement, et avec précaution, de façon à détruire les combinaisons hydrogénées du platine et à en extraire le gaz avec la pompe.

On élève la température jusqu'à la fusion commençante du verre, degré auquel il ne reste plus que du platine pur dans le tube, ainsi que je l'ai vérifié expressément, en pesant le métal, avant et après l'avoir chauffé au rouge au contact de l'air : j'opérais sur une trentaine de grammes.

C'est là une contre-preuve indispensable, et sans laquelle on serait exposé parfois à attribuer à un hydrure l'absorption d'hydrogène, due en réalité à la réduction d'un sous-oxyde de platine; ou bien encore à regarder comme attribuable à un état particulier du platine l'absorption d'oxygène, due en réalité à l'oxydation d'un hydrure. De tels hydrures et de tels sous-oxydes me paraissent avoir été fréquemment confondus avec le platine même, dans l'étude des substances fort diverses appelées *noir de platine*.

Ces renseignements donnés, je passe à la description des expériences.

II. — Absorption de l'hydrogène par le platine.

J'ai opéré avec du platine, pris sous différents états : mousse, métal réduit par l'hydrogène, noir de platine.

1° *Mousse de platine.*

J'ai employé d'abord de la mousse de platine, achetée dans le commerce. On désigne sous ce nom un produit fort impur, qui renferme du cuivre, de l'argent et divers autres métaux, ceux-ci à dose variable, suivant la nature des résidus achetés par l'industriel et suivant les procédés de réduction

et d'oxydation, parfois très imparfaits au point de vue de l'analyse, auxquels il a eu recours. C'est à une substance de ce genre que se rapportent la plupart des expériences, faites par les physiciens et par les chimistes. Aussi est-ce sous toutes réserves que les résultats obtenus avec elle doivent être étendus au platine pur. Néanmoins, comme j'ai opéré aussi avec le platine pur et que les résultats sont demeurés les mêmes, les observations que je vais donner conservent leur signification générale.

Le ballon contenait $116^{gr},641$ de mousse de platine, préalablement chauffée à l'air, dans une capsule, à une température voisine de 300°. Cette mousse aurait dû occuper un volume égal à $5^{cc},4$, si elle avait été constituée par du platine pur et cohérent. La densité de la mousse diffère certainement de ce chiffre, d'une quantité fort difficile à évaluer, mais qui ne saurait être que peu considérable.

La capacité même du ballon vide avait été trouvée égale à $76^{cc},4$.

Ceci étant admis, les poids réunis du ballon vide et du platine étaient de $190^{gr},0118$.

On y a fait arriver de l'hydrogène pur et sec, à la température de 15° et sous la pression normale. Le poids s'est élevé alors à $190^{gr},0331$; c'est-à-dire que $0^{gr},0213$ d'hydrogène ont été introduits dans le ballon.

Ce poids se compose de deux fractions : l'une condensée sur le platine, l'autre occupant la capacité vide du ballon.

La dernière fraction représente $77^{cc},4 - 5^{cc},4 = 71^{cc}$; ce qui répond à $0^{gr},0060$ d'hydrogène, en supposant que le volume de la mousse n'ait pas varié pendant l'absorption ; hypothèse qui n'est probablement pas rigoureuse, mais suffisamment approchée pour les calculs actuels.

Il en résulte que le poids de l'hydrogène fixé sur le platine s'élève à

$$0,0213 - 0,0060 = 0^{gr},0153 ;$$

ce poids occuperait 192^{cc} dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire 35,5 fois le volume du platine, d'après les évaluations ci-dessus.

On a placé le ballon dans un bain d'huile, et l'on y a fait le vide à froid; ce qui en a extrait $74^{cc},4$ d'hydrogène; soit 71^{cc} répondant à la capacité du ballon et $3^{cc},4$ seulement tirés du platine.

Cela fait, on a porté peu à peu le ballon à $200°$, ce qui a dégagé (dans le vide) un nouveau volume, $4^{cc},4$ d'hydrogène, c'est-à-dire un peu moins du volume de la mousse de platine.

D'après ces chiffres, il restait fixé sur celle-ci

$$192^{cc} - 3,4 - 4,4 = 184^{cc},2 \text{ d'hydrogène;}$$

quantité qui représente un hydrure de platine susceptible de résister, au moins pendant quelques minutes, à la température de $200°$ dans le vide.

Afin d'évaluer la chaleur de formation de cet hydrure, je l'ai oxydé par l'oxygène. Il a suffi, à cet effet, de placer le ballon au sein d'un calorimètre. Voilà la marche suivie. Après y avoir fait le vide à $200°$ dans le ballon, comme il a été dit plus haut, on l'a laissé refroidir. L'équilibre de température une fois établi, on a fait arriver de l'oxygène pur dans le ballon : les premières bulles de ce gaz ont produit une vive incandescence, avec formation d'eau.

D'après l'accroissement de poids du ballon et le volume de son espace intérieur, on a pu calculer le poids de l'oxygène réellement changé en eau, et on l'a comparé avec la quantité de chaleur dégagée pendant l'oxydation.

On a trouvé ainsi qu'il s'est dégagé $+ 25^{Cal}$ pour 8^{gr} d'oxygène, fixé sous pression constante [1]. Or, ce dernier

---

(1) La rentrée du gaz dans le ballon vide dégage, par elle-même et indépendamment de tout phénomène chimique, une petite quantité de chaleur, soit $0^{Cal},0015$ pour la capacité employée. Cette quantité a été retranchée. Voir BRIOT, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 136; 1869.

gaz peut être regardé comme changé entièrement en eau, le volume d'oxygène condensé comme tel par la mousse de platine étant insignifiant (*voir* plus loin). L'expérience, répétée deux fois, a donné des résultats concordants.

On déduit de là que 1^{gr} d'hydrogène, H, fixé sur le platine en mousse et *susceptible d'être oxydé ensuite à froid* par l'oxygène libre, dégage $+ 9^{Cal},5$.

2° *Platine réduit par l'acide formique.*

Il s'agit cette fois du platine pur, préparé sous la direction de M. Debray, à qui je dois adresser ici tous mes remerciements.

Ce platine avait été desséché à une température voisine de 100° ; ce qui lui avait fait acquérir un commencement de cohésion.

Pour m'assurer qu'il ne contenait aucune matière étrangère, j'en ai chauffé une partie vers 550° à 600°, dans un tube de verre au sein duquel j'avais fait le vide : aucun gaz ne s'est dégagé pendant cette opération.

J'ai fait absorber l'hydrogène par ce platine (sans le chauffer d'avance), mais après l'avoir placé dans le vide.

Je citerai seulement le détail de l'une des expériences. $65^{gr},255$ sont placés dans un ballon, sur lequel on fait le vide. On le plonge dans le calorimètre, puis on y fait arriver de l'hydrogène. On mesure la chaleur dégagée.

Quand l'absorption est arrivée à son terme, on ferme le robinet, on détache le ballon et on le pèse. L'accroissement de poids est de $0^{gr},0407$. En retranchant $0^{gr},0065$ pour le gaz occupant le volume vide, il reste $0^{gr},0342$; soit 401^{cc} fixés sur le platine. Cela ferait 611^{cc} (à 15°), pour un poids équivalent : $Pt = 99^{gr},6$.

La chaleur dégagée dans cette opération a été trouvée de $+ 14^{Cal},2$ pour 1^{gr} d'hydrogène, fixé à froid sur le platine, à pression constante.

Mais le composé formé semble un mélange de plusieurs hydrures distincts : les uns dissociables et oxydables à froid par l'oxygène; les autres plus stables : résultat que les expériences faites avec la mousse indiquaient déjà, mais avec moins de netteté.

En fait, en faisant le vide, à froid, sur le platine réduit de l'acide formique et saturé d'hydrogène, on en a retiré 95^{cc} d'hydrogène; au lieu des 72^{cc} qui répondaient à la capacité du ballon (diminuée du volume du platine).

Le vide dégage donc une partie de l'hydrogène absorbé; mais cette portion n'en représente qu'une fraction minime.

Une nouvelle portion et plus notable peut être éliminée, au moyen de l'oxygène qui le change en eau. A cet effet, on repèse le ballon, on le replace dans le calorimètre, puis on y fait arriver de l'oxygène; ce qui donne lieu à un dégagement de chaleur, avec production d'eau.

L'accroissement de poids (déduction faite du gaz occupant l'espace vide) était de $0^{gr},0765$. La chaleur dégagée, rapportée à 8^{gr} d'oxygène, s'élevait à $+25^{Cal},8$.

Cette chaleur peut être attribuée entièrement à la formation de l'eau : la dose de l'oxygène condensable comme tel sur cette variété de platine étant très petite, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure.

On déduit de ces chiffres la chaleur de formation de l'hydrure réduit par l'oxygène froid, soit : $+8^{Cal},7$.

Ce chiffre est fort voisin de $+9^{Cal}$ (obtenu avec la mousse).

Mais cet hydrure comprend seulement $0^{gr},0096$ d'hydrogène (113^{cc}), sur les $0^{gr},0342$ primitivement fixés.

23^{cc} ou $0^{gr},0020$ ont été dégagés en nature par l'action du vide, à froid : nous les regarderons comme faisant partie du même hydrure instable et dissociable sur le platine [1].

---

[1] A moins qu'il ne s'agisse d'un troisième hydrure, dont le poids atteindrait le cinquième du précédent : ce qui me paraît moins probable que l'existence d'un hydrure dissociable.

Il reste une troisième fraction, soit $0^{gr},0226$ d'hydrogène fixés, c'est-à-dire les deux tiers très sensiblement (286^{Cal}) du volume absorbé à l'origine, qui n'ont été ni dégagés par le vide, ni oxydés à froid par l'oxygène. Ce poids constitue un hydrure que l'oxygène n'a pas détruit de suite à froid. Cependant l'hydrure dont il s'agit n'est pas tout à fait insensible à l'action de l'oxygène; car j'ai vérifié que le dernier gaz continue à être absorbé lentement.

Cet hydrure plus stable est lui-même susceptible d'être détruit par l'action de la chaleur. Ayant placé $29^{gr},5$ du corps précédent dans un tube de verre dur, sur lequel j'ai fait le vide et que j'ai chauffé graduellement jusqu'à la température du ramollissement du verre, j'ai trouvé que la matière a dégagé peu à peu 127^{cc} d'hydrogène, à la température de l'essai : soit $0^{gr},0108$ d'après le calcul. Or les chiffres ci-dessus, rapportés au poids employé, indiquent $0^{gr},0103$, ce qui coïncide.

Il restait du platine en mousse.

La chaleur de formation du deuxième hydrure peut être calculée d'après les données précédentes. Elle serait, pour $H = 1^{gr}$, égale à $+ 17^{Cal},0$; c'est-à-dire sensiblement double de celle de l'hydrure le moins stable ($+ 8^{Cal},7$).

Observons que les deux hydrures sont rapportés, par notre procédé de calcul, à un même état du platine.

Une observation essentielle se présente ici. Dans le calcul précédent, nous avons supposé qu'il s'agissait de deux hydrures indépendants, c'est-à-dire résultant de l'union de l'hydrogène avec deux poids de platine, distincts l'un de l'autre. Mais cette supposition n'est ni la seule, ni même la plus vraisemblable. Il est plus naturel et plus conforme aux analogies générales de la Chimie d'admettre qu'un même poids de platine se combine à deux proportions successives d'hydrogène, avec des dégagements de chaleur inégaux et décroissants : de telle sorte qu'un premier hydrure, susceptible de résister tant à l'action du vide qu'à

celle de l'oxygène froid, s'unirait avec une nouvelle dose d'hydrogène, dose déplaçable cette fois par les actions réunies du vide et de l'oxygène à la température ordinaire.

On aurait dès lors, d'après les données des observations :

	Cal
1° Formation totale de l'hydrure saturé d'hydrogène, depuis ses éléments : $Pt^x + H^3 = Pt^x H^3$, dégage...	+42,6
2° Formation du même hydrure, depuis l'hydrure non saturé : $Pt^x H^2 + H = Pt^x H^3$..................	+ 8,7

et, par conséquent,

Formation du premier hydrure, depuis ses éléments : $Pt^x + H^2 = Pt^x H^2$..........................	+33,9

Soit $+ 17^{Cal}$ par chaque équivalent d'hydrogène fixé.

Ainsi l'hydrure du premier ordre dégagerait $+ 33^{Cal},9$ pour 2 équivalents d'hydrogène fixes, soit $+ 17,0$ pour chaque équivalent ; et l'hydrure du second ordre dégagerait $+ 8^{Cal},7$ par la combinaison ultérieure d'un équivalent d'hydrogène avec le premier hydrure, soit la moitié de la chaleur précédente.

Le nombre d'équivalents de platine qui entrent dans ces deux composés, c'est-à-dire x, serait respectivement, d'après les poids employés,

$$Pt^{60} H^3 \quad \text{et} \quad Pt^{60} H^2 ;$$

c'est-à-dire que les rapports équivalents du platine à l'hydrogène seraient 30 : 1 et 20,1. Cela fait 80 fois le volume du platine pour le premier hydrure ; 120 fois pour le second.

Ces relations sont données sous réserves, une portion du platine pouvant demeurer libre dans la masse. Toutefois, de tels hydrures n'auraient rien de plus extraordinaire que l'amalgame cristallisé de potassium $Hg^{24}K$, et divers alliages métalliques cristallisés, dans lesquels les rapports équivalents sont aussi fort élevés (*Annales*, 5e série, t. XVIII, p. 447).

3° *Noir de platine.*

Cette matière, obtenue par la réduction du platine de son chlorure dans un milieu alcalin, est réputée absorber des doses d'hydrogène beaucoup plus fortes que le platine en mousse. Mais on a confondu sous un même nom des corps fort divers. Je ne veux pas discuter s'il existe réellement un noir de platine non chauffé, qui soit constitué par le métal pur, c'est-à-dire exempt de toute trace d'oxygène ou d'hydrogène; mais tous les échantillons de noir que j'ai pu me procurer renfermaient de fortes doses d'oxygène : c'étaient des sous-oxydes. Je citerai, par exemple, les résultats suivants.

Noir de platine, desséché à basse température et pulvérulent.

Ce corps perdait par la chaleur, c'est-à-dire en le chauffant à l'étuve vers 100° : 21 pour 100 d'eau.

$31^{gr},5$ (c'est-à-dire 26^{gr} de matière privée d'eau), chauffés graduellement jusque vers 600°, ont dégagé $296^{cc},6$ de gaz. Ces gaz étaient formés de $188^{cc},8$ d'oxygène, $82^{cc},2$ d'acide carbonique et $26^{cc},4$ d'azote, oxyde de carbone, vapeur nitreuse, etc. (volumes bruts).

On déduit de là, en réunissant les volumes de l'oxygène libre et de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique, que la substance contenait 1,3 pour 100 d'oxygène; elle répondait aux rapports Pt^6O : c'était un sous-oxyde, mêlé sans doute de métal libre.

Elle renfermait, en outre, une proportion sensible de carbone, soit $\frac{1}{40}$ d'équivalent environ pour Pt, sous forme d'un composé complexe, que l'oxygène du sous-oxyde brûle. Cette combustion a lieu surtout dans les premiers moments de l'échauffement opéré en vase clos, le volume de l'acide carbonique dégagé étant alors double de celui de l'oxygène.

Ce même noir, desséché à 150°, avait perdu la moitié environ de son volume primitif d'oxygène.

$49^{gr},9$ ont dégagé ensuite, lorsqu'on les a portés jusqu'à 600° : $299^{cc},4$ de gaz, formés de $211^{cc},5$ d'oxygène, $74^{cc},5$ d'acide carbonique, $13^{cc},4$ d'azote et gaz divers.

Telle est la composition de l'échantillon que j'ai surtout étudié. J'ai obtenu des résultats analogues avec tous ceux que j'ai eu occasion d'examiner.

Un semblable noir de platine absorbe de grandes quantités d'hydrogène. Mais cet hydrogène est employé à deux usages, une portion réduisant l'oxyde, et une autre partie formant l'hydrure.

Les réactions chimiques, aussi bien que les réactions calorimétriques, sont donc complexes ; sans parler de certains changements de l'état moléculaire, sur lesquels je reviendrai bientôt, et qui concourent aussi aux effets calorimétriques.

Tel paraît avoir été le cas du noir de platine employé par Favre dans ses expériences, où il a mesuré le volume d'hydrogène absorbé, sans s'assurer s'il se formait de l'eau. De là la variation de 23^{Cal} à 13^{Cal} dans la chaleur dégagée par chaque équivalent d'hydrogène absorbé (*Annales de Chimie et de Physique,* 5ᵉ série, t. I, p. 255). Ses chiffres ne se rapportent pas à une réaction unique et définie, comme il l'avait cru, telle que formation d'hydrure ou réduction d'oxyde ; mais ils concernent l'ensemble des deux réactions.

J'ai observé de même un noir desséché à basse température qui a fourni les chiffres suivants : $45^{gr},644$ de noir de platine ont absorbé à froid $0^{gr},0513$ d'hydrogène (pesé), en dégageant $+42^{Cal},6$ pour $1^{gr} = H$. Ce chiffre surpasse la chaleur de formation de l'eau ; c'est-à-dire que l'oxyde serait formé avec absorption de chaleur. Mais il y a lieu d'en déduire la chaleur dégagée par les changements d'état du platine (*voir* plus loin).

Une partie de l'hydrogène absorbé a formé ainsi de l'eau, et une autre partie un hydrure, qui s'échauffait et s'oxydait aussitôt lorsqu'on le mettait en contact avec l'air.

Avec un autre échantillon de noir, séché préalablement à une plus haute température, la chaleur dégagée par l'hydrogène a été trouvée seulement de $+9^{Cal},3$ pour $1^{gr} = H$. Ce produit, chauffé ultérieurement à 200°, a dégagé une grande quantité d'eau : ce qui y démontre la présence de l'oxygène.

Mais on peut se demander si cette eau était formée à froid par la réaction de l'hydrogène, ou bien si elle résulte de la réaction à 200° de l'hydrure formé par l'hydrogène sur l'oxyde préexistant et juxtaposé ? La petitesse du nombre, $9^{Cal},3$, qui est celui même qui répond à l'hydrure seul (p. 527), serait favorable à cette dernière opinion.

Citons encore l'expérience suivante : le noir employé avait été chauffé dans le vide, jusqu'à la température du ramollissement du verre. A cette température même, il retenait encore de l'oxygène, mais en petite quantité ; ce gaz se dégageait peu à peu et très lentement lorsqu'on maintenait la température vers le rouge.

72^{gr} de cette substance, après refroidissement, ont été placés en tête dans un ballon, au sein du calorimètre ; on a fait le vide et dirigé de l'hydrogène dans le ballon : celui-ci a absorbé $0^{gr},0671$ d'hydrogène ; soit $0^{gr},0606$ pris par le platine, en déduisant le gaz qui occupe l'espace vide. En même temps, il s'est dégagé $+12^{Cal}$ pour 1^{gr} de H fixé ; mais il s'était formé un peu d'eau : ce qui montre qu'il y a eu deux réactions à la fois, réduction d'un oxyde et formation d'un hydrure, conformément à ce qui a été signalé plus haut.

On a fait alors de nouveau le vide à froid, dans le ballon, puis on y a dirigé de l'oxygène ; le poids de l'oxygène, ainsi fixé immédiatement à froid, répondait à la réduction de $\frac{1}{5}$ seulement de l'hydrure qui venait d'être formé ; les $\frac{4}{5}$ résistant davantage, précisément comme plus haut.

Ces résultats sont moins nets que les précédents; ils se compliquent en outre des changements d'état du platine, comme il va être dit. Cependant, la signification générale des faits demeure toujours la même.

III. — Absorption de l'oxygène par le platine.

Le platine, quel qu'en soit l'état, placé dans le vide, puis mis en présence de l'oxygène, s'échauffe d'une manière sensible. Mais la quantité totale de chaleur, estimée dans le calorimètre, a toujours été fort petite. Par exemple, j'ai trouvé :

	Cal
Avec la mousse (117gr,6)	0,0083
Avec le platine réduit par l'acide formique (66gr,3)	0,0094
Avec le noir chauffé dans le vide, vers la fusion du verre (72gr)	0,0053
Avec un noir préparé à basse température, saturé d'hydrogène, puis exposé à l'air pendant quelque temps (45gr,1)	0,018

Tous ces nombres sont trop forts, à cause de la chaleur dégagée par la rentrée du gaz dans un espace vide. La théorie établit que, pour la capacité du ballon employé, les chiffres doivent être diminués de $0^{Cal},0015$, ce qui les ramène à pression constante (*voir* la note de la p. 526).

Ils répondent à de très petits volumes d'oxygène, volumes si petits que je n'ai pu les évaluer exactement par le procédé de calcul ordinaire. On sait que ce procédé consiste à mesurer l'accroissement de poids du ballon et à en retrancher le poids de l'oxygène qui occupe l'espace vide, calculé d'après la capacité du ballon, le poids et la densité du platine. La différence serait le poids de l'oxygène fixé.

Mais ce calcul donne ici des nombres très petits et très divergents, parfois même nuls ou négatifs. Ce qui signifie

que la densité du platine pur diffère notablement de celles du noir et des diverses variétés de métal signalées plus haut. Je ne connais aucun procédé exact pour évaluer de pareilles densités, les produits ne pouvant être ni desséchés, ni amenés à un état fixe par la chaleur, sans en modifier l'état moléculaire. Les hypothèses que l'on peut faire à cet égard sont trop peu certaines pour les énoncer ici.

Je dirai seulement qu'en appliquant de telles hypothèses au calcul des résultats de mes expériences, toutes me conduisent à des chiffres élevés et même supérieurs à $+17^{Cal}$ pour un équivalent d'oxygène (8^{gr}) fixé.

On a signalé une variété de platine qui absorberait 250 fois son volume d'oxygène; mais je n'ai pas pu me la procurer, et je ne sais s'il n'y a pas eu quelque confusion avec les sous-oxydes signalés plus haut.

La principale complication dans ces expériences, celle qui rend impossible tout calcul rigoureux du poids de l'oxygène réellement condensé, résulte des changements de volume et d'état du platine. C'est là une question très intéressante et qu'il convient d'examiner de plus près.

IV. — Changements d'état du noir de platine.

Le noir de platine, séché à une température modérée (sous-oxyde), placé dans le vide, puis traité par l'oxygène, a fourni des résultats singuliers, que je vais citer.

Les poids d'oxygène fixés réellement sur le platine sont toujours trop petits pour être distingués de ceux de l'oxygène libre contenu dans le ballon et évalués avec certitude, à cause des changements de volume du métal; mais l'expérience prouve, indépendamment de toute évaluation de ce genre, que la chaleur dégagée dans chaque essai varie avec le nombre des échauffements et traitements préalables. On a opéré sur $95^{gr},9$ de noir, poids très voisin d'un équivalent.

		Cal
Noir porté	1 fois à 200° dans le ballon même sur lequel on fait le vide, puis traité par l'oxygène; il se dégage............	+0,0595
»	3 fois à 200°, en faisant le vide chaque fois..........................	+0,0469
»	4 fois à 200°, en faisant le vide chaque fois..........................	+0,0125
»	5 fois à 200°, en faisant le vide chaque fois..........................	+0,0116

Les premières quantités de chaleur, rapportées au poids d'oxygène fixé, tel qu'on le trouverait par le calcul, en supposant que le métal possède sa densité normale, donneraient des chiffres colossaux, soit 92^{Cal} par gramme d'oxygène fixé. Mais ces chiffres répondent, en réalité, à deux effets distincts : la fixation d'un volume très faible d'oxygène et la transformation progressive du noir, sans changement appréciable de composition chimique.

La chaleur totale dégagée par ce changement ne peut pas cependant être évaluée ainsi, parce qu'une très faible fraction répond aux phénomènes produits dans le calorimètre, le changement d'état se poursuivant et étant sans doute activé lorsqu'on porte le métal à 200°.

Ce phénomène mérite au plus haut degré l'attention : en effet, il prouve que l'état des corps poreux change continuellement, pendant qu'ils absorbent des gaz. Dès lors leur volume ne saurait être calculé avec certitude d'après leur densité mesurée d'avance, et la chaleur dégagée par cette absorption ne doit pas être rapportée à leur état initial.

V. — Conclusions.

Si nous nous reportons maintenant aux réactions chimiques exercées par le platine, il est difficile de ne pas y faire jouer un rôle à ces hydrures formés avec un dégagement de chaleur considérable, et qui peut atteindre 17^{Cal}

par équivalent d'hydrogène, ainsi qu'aux composés résultant de la condensation de l'oxygène, véritables oxydes dissociables, dont la chaleur de formation est assurément considérable et du même ordre que celle des hydrures, quoiqu'elle n'ait pu être mesurée avec précision. Ce genre de composés et leur état de dissociation jouent un rôle important dans les actions dites de présence exercées par le platine, réactions qui résultent sans doute de la formation de composés instables, incessamment détruits et régénérés.

J'en dirai autant de la polarisation. La force électromotrice nécessaire pour décomposer l'eau en présence du platine est, en réalité, la différence entre celle qui répondrait à la séparation pure et simple de l'hydrogène et de l'oxygène ($+34^{Cal},5$), et la somme de celles qui répondent à la formation du premier hydrure ($+17^{Cal},0$ pour H) et à la formation du composé platinique oxydé. Cette dernière est inconnue, mais certainement considérable : plus peut-être que celle qui répond à l'hydrure. La somme des deux quantités égale ou surpasse peut-être la chaleur de formation de l'eau. On s'explique par là comment on observe des indices d'électrolyse avec des courants même très faibles au début, lorsqu'on opère avec une électrode telle que le platine, réputé inaltérable, ce corps étant en réalité susceptible de s'unir avec les deux éléments de l'eau. Le charbon est également susceptible de se combiner à la fois à l'hydrogène et à l'oxygène. On voit par là qu'il n'existe pas en réalité d'électrodes dont la matière n'intervienne pas chimiquement dans le cycle électrolytique, au moins au début.

On voit encore, en raison de la formation de ces premiers composés, que l'énergie nécessaire pour commencer la réaction est toujours présente au début.

Mais le phénomène s'arrête aussitôt, en raison des changements survenus dans la constitution chimique et dans la

conductibilité des électrodes ; et il recommence seulement après que les gaz unis au platine ont été écartés par la dissociation, la diffusion dans les liqueurs, l'action oxydante de l'air dissous, en un mot par les diverses influences secondaires qui tendent à rétablir l'état initial du système.

A cet égard, l'électrode négative, qui absorbe une dose notable d'hydrogène, devra se comporter autrement que l'électrode positive, qui n'absorbe que des doses presque insensibles d'oxygène : c'est en effet ce que paraissent confirmer les expériences des physiciens.

Soit encore l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par le platine. C'est la formation des hydrures moins stables et leur oxydation immédiate par l'oxygène qui expliquent le phénomène. En effet, l'hydrogène, arrivant au contact du platine, s'y combine, en dégageant une certaine quantité de chaleur. L'hydrure ainsi formé est attaquable par l'oxygène, avec production d'eau : il l'est déjà à froid et mieux encore à la température élevée, développée par l'union de l'hydrogène et du platine. Par suite de cette oxydation, il se dégage une nouvelle quantité de chaleur ; ce qui élève davantage la température du système, et l'élève même jusqu'au degré où le second hydrure peut s'oxyder pareillement. Une nouvelle dose d'hydrogène, arrivant incessamment, reproduit l'hydrure, puis l'eau, et la température monte continuellement, jusqu'à atteindre le degré où le platine rougit et où le mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène s'enflamme de lui-même. Cette explication est conforme de point en point aux phénomènes que tous les chimistes ont observés dans la réaction du platine sur le mélange tonnant.

SUR L'UNION DE L'HYDROGÈNE LIBRE AVEC L'ÉTHYLÈNE;

Par M. BERTHELOT.

J'ai montré autrefois (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 431; 1866) que l'hydrogène libre s'unit vers le rouge sombre avec les carbures d'hydrogène, et notamment avec l'éthylène; mais la réaction est limitée par la décomposition même des hydrures, en vertu d'une véritable dissociation.

Le degré de cette dissociation varie, et même assez rapidement, avec la température. En effet, dans mes anciennes expériences, faites dans une cloche courbe au voisinage de la température de ramollissement du verre (550°), 51 centièmes d'éthylène, sur la moitié seulement, avaient pu être transformés.

En opérant à une température plus basse et pendant un temps suffisant (trois heures), je suis parvenu, dans de nouveaux essais, à pousser la combinaison jusqu'aux 70 centièmes : elle était même plus nette, à cause de l'absence presque complète des produits secondaires. Peut-être réussirait-on à opérer une combinaison totale, en opérant à une température limite et pendant un temps suffisant. Mais il est difficile de régler avec précision des températures voisines de 500°.

SUR LA TRANSFORMATION DE L'OXYSULFURE DE CARBONE;

Par M. BERTHELOT.

J'ai dit (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 470) comment l'oxysulfure de carbone et le

gaz ammoniac forment, par leur combinaison, de l'oxysulfocarbamate d'ammoniaque, transformable à son tour en *urée*, par simple élimination d'hydrogène sulfuré

$$C^2O^2S^2AzH^3, AzH^3 - H^2S^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

Cette transformation est surtout nette en présence des oxydes métalliques.

En opérant par simple évaporation à chaud de la solution aqueuse du sel, on obtient une matière cristalline, formée d'urée ordinaire, produit principal, mélangée avec une dose notable d'*urée sulfurée*.

$$C^2O^2S^2AzH^3, AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^4Az^2S^2$$

et avec un peu de *sulfocyanate d'ammoniaque*.

Ce dernier corps dérive, comme on sait, de son isomère, l'urée sulfurée soumise à l'influence de la chaleur.

C'est donc la présence de l'urée sulfurée qui explique la réaction des sulfocyanates; réaction peu intense, mais facile à constater après évaporation à sec, que j'avais signalée dès l'origine.

L'urée sulfurée est formée ici en même temps que l'urée ordinaire : soit en raison de l'existence de deux oxysulfocarbamates isomères, produits simultanément dans la réaction de l'ammoniaque sur l'oxysulfure de carbone, tels que

$$C^2O^2AzH(H^2S^2), AzH^3 \quad \text{et} \quad C^2S^2AzH(H^2O^2), AzH^3;$$

soit en raison de deux réactions simultanées, résultant de la multiplicité des points d'attaque d'un seul et même oxysulfocarbamate, lequel perdrait tantôt de l'eau, tantôt de l'hydrogène sulfuré. C'est ainsi que le propylène, traité par l'acide chromique pur, s'attaque à la fois par son résidu forménique central, en fournissant de l'acétone, et par son résidu forménique extrême, en fournissant de

l'acide propionique, tous deux en proportions considérables (1).

SUR LA DÉCOMPOSITION DU CYANOGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

En général, les décompositions exothermiques susceptibles de devenir explosives n'acquièrent cette propriété qu'à partir d'une certaine température, la réaction étant progressive aux températures inférieures, mais de plus en plus accélérée à mesure que la température s'élève. C'est ce que montrent, par exemple, mes expériences sur l'oxalate d'argent, sur l'azotate d'ammoniaque, etc. J'ai cherché à manifester cette transition pour le cyanogène, et mes essais jettent, je crois, quelque lumière sur le phénomène.

J'ai montré en effet, il y a quelque temps (2), que le cyanogène, gaz décomposable avec dégagement de chaleur en ses éléments ($-37\,300^{cal}$ pour $C^2Az = 26^{gr}$), devient explosif sous l'influence du choc brusque du fulminate : sans doute à cause de la très haute température développée par la destruction des premières couches de cyanogène atteintes par le choc, température et conditions dans lesquelles l'onde explosive peut prendre naissance et se propager.

Au contraire, l'échauffement opéré par suite du passage à travers un tube rouge ne détermine qu'une décomposition lente, et il en est de même d'une série d'étincelles électriques, produites à l'aide des interrupteurs ordinaires et agissant sur le cyanogène.

(1) Ce recueil, 4e série, t. XXIII, p. 212; 1871.
(2) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 106.

J'ai tâché d'abord d'accélérer la décomposition, en l'exécutant par le moyen d'un flux d'étincelles presque continu, à l'aide d'une forte bobine de Ruhmkorff et du nouvel interrupteur de M. Marcel Deprez.

En raison de la résistance du cyanogène, il a fallu rapprocher beaucoup les deux fils placés dans le gaz : il s'est produit entre eux une sphère lumineuse, extrêmement éclatante, entourée d'une auréole, qui attestait l'étendue plus grande de la masse gazeuse atteinte et décomposée. Cependant la décomposition du cyanogène n'a pas pris le caractère explosif.

Au bout d'une heure, il restait 20 centièmes de cyanogène; après deux heures, une trace encore; après trois heures seulement, le cyanogène avait complètement disparu, en laissant du carbone et un volume égal d'azote (1). La décomposition demeure donc lente dans ces conditions; sans doute parce que la quantité de matière décomposée à chaque instant est trop faible pour que la chaleur dégagée par elle puisse compenser les effets du refroidissement.

On approche davantage du but au moyen de l'arc électrique, produit entre deux crayons de charbon de cornue.

L'arc, en effet, décompose le cyanogène, tandis qu'il n'en produit point, au moyen de l'azote libre et du carbone pur; pas plus du reste que ne le fait l'étincelle. Observons ici qu'il suffirait que le charbon fût hydrogéné, ou bien qu'un composé hydrogéné fût présent, pour voir apparaître l'acide cyanhydrique : j'ai signalé cette action de l'arc électrique, aussi bien que celle de l'étincelle, il y a près de vingt ans, dès l'origine de mes recherches sur la

(1) Quand le cyanogène est sec et pur, il est détruit en totalité. Mais la moindre trace d'humidité suffit pour laisser subsister un peu d'acide cyanhydrique et d'acétylène, composés que l'étincelle ou l'arc forment, loin de les détruire jusqu'au bout.

synthèse de l'acide cyanhydrique par l'azote libre et l'acétylène. Elle explique la formation de ce mélange irritant de vapeurs nitreuses et cyaniques, qui se manifeste dans l'éclairage électrique au moyen de l'arc produit à l'air libre.

Vient-on à faire jaillir l'arc électrique au sein d'une atmosphère de cyanogène pur, la décomposition de ce gaz devient extrêmement rapide. Les deux crayons étant placés sur une même verticale, le pôle négatif en haut, on voit aussitôt le carbone, précipité du cyanogène, s'élever en longues colonnes floconneuses tout autour du pôle négatif, auquel ses flocons demeurent en partie attachés; tandis qu'une portion retombe et une autre se dépose sur le verre en couche miroitante. Le pôle positif, au contraire, conserve sa netteté. Il semble, à voir ces phénomènes, que nous soyons tout près du terme auquel une réaction plus intense déterminerait, à la façon du fulminate, la décomposition explosive du cyanogène.

SUR LA FORMATION NATURELLE DU BIOXYDE DE MANGANÈSE ET SUR QUELQUES RÉACTIONS DES PEROXYDES;

PAR M. BERTHELOT.

M. Dieulafait, dans une Note récente présentée à l'Académie, a rappelé et appuyé de nouveaux faits l'explication donnée par M. Boussingault, relativement à diverses formations naturelles de bioxyde de manganèse, tantôt à l'état de concrétions compactes, tantôt à l'état d'enduit superficiel déposé sur certaines roches. Ce bioxyde paraît résulter de l'oxydation, par l'air libre, ou dissous dans l'eau,

du carbonate de manganèse, dissous lui-même à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Au moment où ce dernier excès se dégage, par diffusion ou autrement, le carbonate lui-même se suroxyde et perd son propre acide carbonique.

Le peroxyde de fer naturel se produirait aussi dans certains cas par un mécanisme analogue, aux dépens du carbonate de protoxyde de fer.

Montrons que ce déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène fournit une vérification nouvelle de la théorie thermique.

En effet, l'union du protoxyde de manganèse avec l'acide carbonique, pour former le carbonate neutre, dégage, d'après mes expériences :

$$CO^2 \text{ dissous} + MnO = CO^2, MnO \text{ précipité.. } \quad +6^{Cal},8;$$

son union avec l'oxygène libre pour former du bioxyde :

$$MnO + O = MnO^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +10,7$$

Le déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène dégage donc :

$$CO^2, MnO + O = MnO^2 + CO^2 \text{ diss.} : +3^{Cal},9; \; CO^2 \text{ gaz} : \quad +1,1.$$

Ainsi la réaction est facile à comprendre.

De même, la décomposition du carbonate de protoxyde de fer par l'oxygène, formant, soit du peroxyde, soit de l'oxyde magnétique, ou tout autre oxyde intermédiaire. En effet :

$$2FeO + O = Fe^2O^3, \text{ dégage} : +26,6; \text{ soit } +13,3, \text{ pour } FeO;$$
$$3FeO + O = Fe^3O^4, \text{ dégage} : +31,0; \text{ soit } +10,3, \text{ pour } FeO;$$

tandis que l'union du protoxyde de fer et de l'acide carbonique dégage

$$CO^2 \text{ dissous} + FeO = CO^2, FeO : +5,0; \; CO^2 \text{ gazeux.} \quad +7,8$$

7,8 étant plus petit que 10,3 et 13,3, la décomposition du carbonate ferreux par l'oxygène s'explique aisément.

En fait, suivant l'excès relatif d'oxygène :

$$2(CO^2, FeO) + O = Fe^2O^3 + 2CO^2 \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +11,0$$
$$3(CO^2, FeO) + O = Fe^3O^4 + 3CO^2 \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +7,0$$

Toutes ces réactions, fondamentales en Minéralogie, s'expliquent donc par la Thermochimie, laquelle montre pourquoi l'oxygène déplace l'acide carbonique dans les carbonates suroxydables de fer et de manganèse.

Contrôlons cette théorie par les prévisions contraires auxquelles elle conduit dans d'autres cas, où les formules sont cependant pareilles. La théorie montre, en effet, que l'oxygène ne saurait déplacer l'acide carbonique dans le carbonate de baryte, à la température ordinaire et en formant du bioxyde de baryum : attendu que l'union de la baryte avec l'oxygène,

$$BaO + O = BaO^2, \text{ dégage seulement } +6,0;$$

tandis que l'union de cette base avec l'acide carbonique dégage trois fois plus de chaleur :

$$BaO + CO^2 \text{ gaz} = CO^2, BaO \ldots\ldots \quad +28^{Cal},0$$

L'inégalité est telle qu'elle ne peut être comblée, même par la chaleur dégagée par la formation de l'hydrate de bioxyde (+9,1). Nous devons donc observer et nous observons en effet, avec le bioxyde de baryum, une réaction inverse de celle du bioxyde de manganèse : je veux dire la décomposition du bioxyde de baryum par l'acide carbonique.

Mais ici interviennent de nouveaux phénomènes, dont l'interprétation n'est pas moins intéressante. En effet, l'écart thermique est tel, que si l'on opère à basse température et dans des conditions ménagées, soit avec l'acide carbonique, soit et mieux avec l'acide chlorhydrique, il se produit, comme il arrive souvent, une combinaison inter-

médiaire, l'eau oxygénée, endothermique par elle-même (—10,8), mais qui puise dans l'excès de chaleur, dégagée par la réaction de l'acide, l'énergie nécessaire à sa propre formation. A une température plus élevée, celle-ci n'aura pas lieu, l'eau oxygénée n'existant plus et le système tendant vers le dégagement thermique maximum.

Le contraste entre les propriétés du bioxydede baryum et celle du bioxyde de manganèse se retrouve encore ici et s'explique pareillement. En effet, la formation de l'eau oxygénée n'est pas possible, même comme composé intermédiaire, lorsqu'on opère avec le bioxyde de manganèse ou avec le peroxyde de fer, mis en présence d'un acide, attendu qu'elle devrait s'effectuer avec absorption de chaleur.

$MnO^2 + HCl$ ét. $= MnCl$ diss. $+ HO^2$, absorberait :
$$-10,7+11,8-10,8=-9,7,$$
$Fe^2O^2 + 2HCl$ ét. $= 2FeCl$ diss. $+ HO^2$, absorberait :
$$-26,6+21,4-10,8=-16,0;$$

Tandis que la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, d'après mes propres mesures,

HCl ét. $+ BaO^2 = BaCl$ diss. $+ HO^2$, dégage $+11,0$.

D'après le calcul, on aurait

$$-6,0+27,8-10,8=+11,0.$$

Cette opposition, entre les peroxydes métalliques qui fournissent de l'eau oxygénée sous l'influence des acides et ceux qui n'en fournissent pas, a été l'origine et le fondement expérimental le plus réel de la théorie célèbre des ozonides et des autozonides. On voit qu'elle s'explique par des considérations thermiques, corrélatives de celles qui déterminent le déplacement de l'acide carbonique par l'oxygène libre dans les carbonates.

CONTRIBUTIONS A L'HISTOIRE DES RÉACTIONS ENTRE LE SOUFRE, LE CARBONE, LEURS OXYDES ET LEURS SELS;

PAR M. BERTHELOT.

L'étude des produits de l'explosion de la poudre m'a conduit à faire quelques observations sur les actions réciproques du soufre, du carbone, de leurs oxydes et de leurs sels. J'ai opéré tantôt au moyen de l'étincelle électrique, tantôt au moyen de la chaleur rouge. Dans les deux cas, il y a intervention d'énergies étrangères aux actions chimiques proprement dites, énergies développées par l'électricité, ou par l'échauffement : spécialement décompositions successives, dissociations et changements d'état moléculaire [carbone polymérisé changé en carbone gazeux (1), soufre gazeux ramené à son poids moléculaire normal, au lieu du soufre à densité triple observable vers 448°]. Exposons les faits, d'une façon méthodique.

I.

Quelques mots d'abord sur les appareils que j'ai employés.

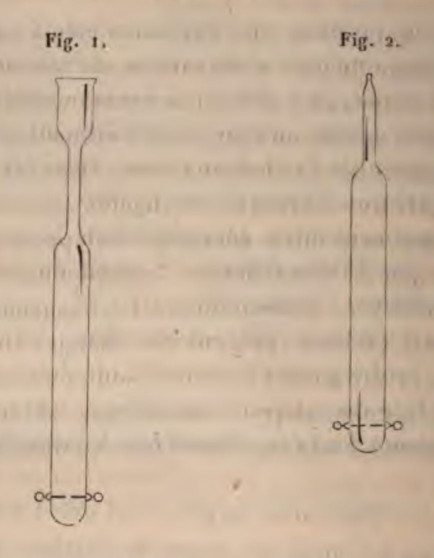
J'ai chauffé les sels et matières solides dans des creusets de platine ou de porcelaine, suivant les cas, toutes les fois qu'il n'était pas nécessaire de faire intervenir des gaz.

Les gaz ont été mis en œuvre : tantôt suivant une proportion limitée et exactement connue, renfermée dans un tube de verre scellé à la lampe. Le tube est fermé par un bout et étranglé à l'avance à son autre extrémité; on y place, s'il y a lieu, les corps solides; puis on le remplit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 175; 1869.

soit par déplacement, soit en y faisant le vide avec la pompe à mercure; puis en y faisant rentrer le gaz à l'aide d'un robinet à trois voies.

Dans le cas où l'on se propose de faire agir sur le gaz les étincelles électriques, on soude vers l'extrémité close du tube, et en les mettant vis-à-vis, deux fils de platine ou d'aluminium selon les cas; puis on étrangle le tube (*fig.* 1)


Fig. 1. Fig. 2.

et on le remplit comme il vient d'être dit. On le ferme ensuite à la lampe dans la partie étranglée (*fig.* 2).

Les deux fils étant mis en relation avec les pôles d'une bobine d'induction, il est facile de faire passer une série d'étincelles à travers le gaz.

Il convient seulement de se tenir en garde contre l'échauffement du tube, lequel l'expose à se fendre au point de contact du platine avec le verre. Dans ce cas, on suspend de temps en temps le flux des étincelles, de façon à laisser le tube revenir à la température ordinaire. Ceci s'applique à l'action de l'étincelle électrique.

Si l'on veut étudier de préférence l'action de l'échauffement, on peut :

Soit placer le corps solide ou liquide, le soufre par exemple, dans une cornue de verre tubulée où l'on fait arriver un courant gazeux, conditions où la température ne dépasse pas 448° ;

Soit faire passer le gaz à travers un tube de porcelaine. Trois cas se présentent ici :

1° On opère sur un gaz isolé ou sur un mélange gazeux. Le tube de porcelaine doit être aussi étroit que possible. On le prolonge de part et d'autre en dehors du fourneau, de façon à éviter toute altération des bouchons.

Au besoin on entoure les extrémités du tube avec un petit serpentin de plomb enroulé au contact et dans lequel on fait passer un courant d'eau froide.

L'une des extrémités débouche dans la partie renflée d'une allonge de verre, lorsqu'il s'agit de condenser un solide (soufre), ou un liquide volatil.

Le chauffage du tube peut être fait : soit à l'aide de lampes à gaz sur une grille ; soit à l'aide du charbon (charbon de bois, coke, charbon de cornue, suivant la température désirée). Dans le premier cas, les températures sont beaucoup plus basses et l'échauffement du gaz intérieur se produit plus lentement et plus mal que lorsque le tube est placé au milieu d'une masse de charbon rayonnante ; cela tient à la faible masse du gaz extérieur enflammé qui sert à chauffer le tube, masse qui devient comparable à celle du gaz intérieur, lorsque celui-ci arrive rapidement.

Ainsi je préfère d'ordinaire le chauffage au charbon, qui donne des températures plus fixes et plus élevées et surtout qui les maintient même dans l'intérieur des tubes.

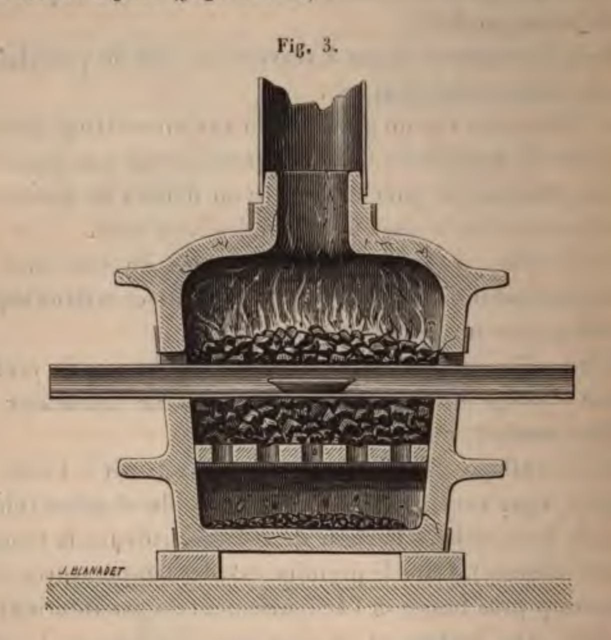
2° On fait agir un gaz sur un sel fixe. Dans ce cas, on place le sel fixe dans une ou plusieurs nacelles de porcelaine, qui en renferment un poids connu.

On remplit le tube à l'avance d'azote pur et sec, si l'on

redoute la présence de l'oxygène; puis on échauffe le tube et l'on y fait circuler lentement le gaz que l'on veut faire agir sur le solide : par exemple, l'oxyde de carbone sur le sulfate de potasse.

Voici la figure (*fig.* 3 et 4) :

Fig. 3.



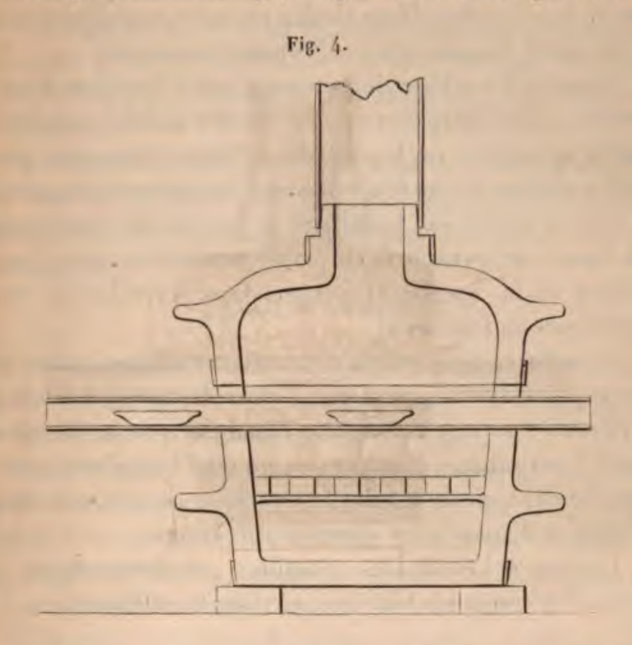
Le gaz doit être recueilli sur le mercure.

3° On fait réagir un gaz et une matière volatilisable telle que le soufre, ou bien encore un sel et une matière volatilisable. Dans ce cas, on place, s'il y a lieu, le sel fixe dans une nacelle de porcelaine, comme précédemment, vers le centre du fourneau. La matière volatilisable est placée dans une autre nacelle, en dehors du fourneau, mais au voisinage. Lorsque le tube se trouve porté à la température voulue, on le fait glisser lentement dans le fourneau, de façon à amener la nacelle qui renferme le soufre jusqu'à un point tel que le soufre entre en ébullition et dis-

tille. Sa vapeur, en passant sur le sel, produit, s'il y a lieu, la réaction.

4° Indépendamment de ces dispositions, il en est d'autres qui s'appliquent à un quatrième cas, celui où l'on se propose de préparer un corps, tel que le sulfure de potassium,

Fig. 4.



altérable immédiatement au contact de l'air et destiné cependant, soit à être analysé, soit à être employé dans des expériences ultérieures.

Dans ce cas, le sulfure de potassium étant préparé en réduisant le sulfate de potasse, à l'aide du sulfure de carbone par exemple, on remplace les gaz réducteurs par de l'azote pur et sec et on laisse refroidir le tube de porcelaine en prolongeant lentement le courant d'azote.

Après refroidissement total, on fait glisser la nacelle dans un tube de verre fermé par un bout et pourvu d'un bouchon à l'émeri; ce tube ayant été préalablement des-

séché à chaud, puis rempli d'azote sec. On continue le courant d'azote pendant le transvasement, puis on bouche aussitôt le tube de verre.

Si le poids en a été pris d'avance, ainsi que celui de la nacelle, il est facile de connaître, à l'aide d'une nouvelle pesée, le poids du sulfure alcalin ; comme contrôle on peut, après avoir dissous celui-ci, repeser la nacelle.

Le poids du sulfate de potasse placé à l'origine dans la nacelle, avant la réduction, ne fournit aucune indication, même approchée, sur le poids des sulfures : d'une part, parce que le sulfure formé renferme toujours un excès de soufre ; et surtout parce que le sulfure de potassium, étant volatil au rouge, se transporte en partie pendant la réduction en dehors de la nacelle et jusque dans les tubes de verre extérieurs au fourneau.

Le sulfure, ainsi préparé et conservé au besoin dans une atmosphère d'azote, peut être l'objet de manipulations ultérieures : soit qu'on veuille l'analyser, en le dissolvant dans l'eau saturée d'azote ; soit qu'on l'introduise avec sa nacelle dans un autre tube de porcelaine, également rempli d'azote et disposé pour d'autres opérations.

J'arrive à l'étude des réactions, en commençant par celles des composés binaires, envisagés isolément.

II. — Composés binaires.

1. *Gaz sulfureux*. — Une série d'étincelles électriques décomposent le gaz sulfureux en soufre et acide sulfurique (Buff et Hofmann)

$$3SO^2 = 2SO^3 + S.$$

J'ai étudié de plus près cette décomposition. En opérant dans un tube scellé, sans mercure, avec des électrodes de platine, il faut plusieurs heures pour décomposer la moitié du gaz, et la décomposition s'arrête à un certain terme, comme Deville l'avait observé.

Elle ne fournit pas d'oxygène libre; mais une partie du soufre s'unit au platine; tandis que le surplus forme de l'acide sulfurique anhydre ou plus exactement un composé spécial, visqueux, lequel absorbe en outre une certaine dose de gaz sulfureux.

Ce composé est le véritable intermédiaire de la réaction. Comme il est décomposable en sens inverse, la tension propre des gaz sulfureux et sulfurique qu'il émet limite la réaction.

2. *Oxyde de carbone.* — L'oxyde de carbone, sous l'influence de l'étincelle, ou même de la température du rouge blanc (Deville), se décompose en partie en carbone et acide carbonique

$$2CO = CO^2 + C.$$

Mais la réaction demeure limitée à quelques millièmes. J'ai reconnu qu'elle a lieu dès le rouge vif et même à la température du ramollissement du verre.

Le carbone se dépose au point où le tube de porcelaine sort du fourneau et subit un abaissement de température, même sans recourir à l'artifice du tube chaud et froid. On le manifeste mieux encore en plaçant des fragments de pierre ponce dans cette région du tube.

Une trace d'acide carbonique, produit simultanément, peut être aussi constatée dans les gaz recueillis en opérant avec quelque précaution, c'est-à-dire en introduisant deux à trois gouttes d'eau de chaux au plus dans une éprouvette renfermant 200^{cc} de gaz, et en attendant pendant un quart d'heure environ. Bien entendu, l'oxyde de carbone primitif doit être éprouvé de la même façon et comparativement, avant d'avoir traversé le tube de porcelaine.

Quoique si faible et si peu sensible, cette réaction offre cependant une grande importance; car elle intervient, aussi bien que la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène, dans la réduction des oxydes mé-

talliques et dans une multitude d'autres réactions pyrogénées.

Je ne reviendrai pas ici sur la décomposition de l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène par l'étincelle, réaction connue et sur laquelle j'ai eu occasion de faire diverses expériences (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 339).

III.

Opposons maintenant le soufre et le carbone, soit libres, soit combinés.

Gaz sulfureux et carbone (braise de boulanger calcinée au préalable pendant plusieurs heures au rouge blanc, dans un courant de chlore sec, puis refroidie dans un courant d'azote). — En opérant dans un tube de porcelaine rouge de feu, j'ai recueilli un gaz formé d'oxyde de carbone, d'oxysulfure de carbone et de sulfure de carbone, d'après les rapports suivants :

$$4SO^2 + 9C = 6CO + 2COS + CS^2;$$

une petite quantité de soufre libre s'est sublimée en même temps.

Tout ceci s'explique, en admettant que le carbone a pris l'oxygène du gaz sulfureux

$$SO^2 + 2C = 2CO + S$$

et que le soufre gazeux, mis à nu, s'est combiné pour son propre compte, en partie au carbone et en partie à l'oxyde de carbone.

L'analyse du mélange gazeux précédent est fort délicate; cependant on peut la réaliser, au moins d'une façon approchée, en tirant parti des propriétés suivantes :

Le sulfure de carbone n'est pas absorbé sensiblement par

la potasse aqueuse et étendue dans l'espace de quelques heures.

L'oxysulfure de carbone, au contraire, est absorbé par cet alcali : cependant l'absorption est fort lente, à tel point que l'on peut séparer au moins, d'une façon approchée, l'acide carbonique de l'oxysulfure de carbone à l'acide de ce réactif employé pendant un temps très court.

Le sulfure de carbone et l'oxysulfure sont d'ailleurs absorbés l'un et l'autre immédiatement par la potasse mouillée d'alcool.

Ajoutons que l'acide sulfureux est absorbable par le bioxyde de plomb, lequel agit peu sur l'acide carbonique, surtout si l'on ménage la dose d'oxyde puce ; ajoutons encore que l'oxyde de carbone n'est absorbable par aucun des réactifs ci-dessus, mais qu'il est absorbé par le chlorure cuivreux acide. Nous avons signalé toutes les réactions susceptibles d'être mises en jeu dans ce genre d'analyse. Il est bon, d'ailleurs, d'opérer simultanément et sur des mélanges connus, afin de mieux définir les conditions comparatives où les procédés analytiques employés demeurent applicables.

Je citerai l'analyse suivante, faite sur les gaz obtenus dans la réaction du gaz sulfureux sur le carbone :

	Volume.	
Gaz primitif	250	Divisions.
On le traite par PbO^2; ce qui le réduit à	190	
Ce gaz, séparé de l'oxyde puce et agité pendant une demi-minute avec quelques gouttes d'une solution étendue de potasse.	190	CO^2 nul.
On ajoute un petit bâton de potasse, de façon à obtenir une solution très concentrée. Il se produit une absorption lente. Au bout d'un quart d'heure, le volume ne diminue plus : il est réduit à	149	1 COS.
On sépare ce gaz et l'on y introduit un fragment de potasse imbibée d'alcool. Il se réduit aussitôt à	128	21 CS^2.
On sépare le résidu et on le traite par le chlorure cuivreux acide : il se réduit à	2	126. CO.
		2 Az.

Pendant ces expériences, on observe que le carbone contenu dans le tube se recouvre d'une sorte d'enduit et éprouve une désagrégation remarquable, qui le divise en petits fragments, suivant trois plans rectangulaires : circonstances qui paraissent dues à l'état de dissociation propre du sulfure de carbone, lequel se détruit, en partie, aux températures mêmes auxquelles il se forme, d'après mes anciennes observations (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 169).

Acide carbonique et soufre. — L'expérience a été faite à deux températures différentes.

1° On porte le soufre à l'ébullition, dans une cornue de verre, et on la fait traverser par un courant lent de gaz carbonique sec. Cette réaction a été donnée, il y a quelques années, comme produisant de l'oxysulfure de carbone. Il n'en est rien, comme je m'en suis assuré par des essais très précis.

En effet, le gaz dégagé ne dissout immédiatement et en

totalité dans la potasse et il ne forme par là qu'une dose de sulfure alcalin excessivement faible et précisément égale à celle que fournit le soufre seul, distillé dans une atmosphère d'azote pur.

Cet hydrogène sulfuré peut d'ailleurs être séparé, par un passage même rapide, du gaz à travers des solutions diluées de sulfate de cuivre ou d'acétate de plomb. Après cette purification, le gaz ne cède plus à la potasse aucune trace de composé sulfuré : ce qui exclut l'oxysulfure.

Ce qui a pu occasionner l'erreur, ce sont les traces d'hydrogène sulfuré que le soufre, même le mieux purifié, dégage toujours lorsqu'on le chauffe. En réalité, le soufre en ébullition est sans action sur le gaz carbonique sec.

2° Si l'on dirige à travers un tube de porcelaine rouge de feu le gaz carbonique mêlé de vapeur de soufre, on observe au contraire une réaction, très faible à la vérité, mais incontestable. En effet, le gaz dégagé renfermait alors sur 100 volumes

$$1^{vol} COS; \quad 1^{vol} CO; \quad 5^{vol}, 5 SO^2.$$

Le volume de l'oxysulfure indiqué ici est peut-être un peu faible; une partie de ce gaz ayant dû être absorbée en même temps que l'acide carbonique par la potasse. Toutefois, si l'on opère avec précaution, le résultat peut être regardé comme approché.

Ces petites quantités me paraissent attribuables, non à l'attaque propre de l'acide carbonique par le soufre, mais à sa dissociation préalable à une haute température en oxyde de carbone et oxygène; dissociation légère d'ailleurs dans ces conditions, mais que la présence du soufre, qui s'unit à la fois à l'oxygène et à l'oxyde de carbone, tend à rendre plus manifeste. A 448°, elle n'a pas lieu; contrairement à ce qui arrive au rouge vif.

Gaz carbonique et sulfureux. — J'ai mélangé les deux gaz à volumes égaux, je les ai introduits dans un tube de

verre muni d'électrodes de platine, puis j'ai scellé à la lampe. Après deux heures et demie de fortes étincelles, on a observé, sur 100 volumes primitifs :

Diminution de volume	19
SO^2	31
CO^2	30
CO	20

On voit que chacun des deux gaz s'est décomposé pour son propre compte.

L'oxygène résultant de la dissociation de l'acide carbonique s'est condensé, en s'unissant avec l'acide sulfureux pour former l'acide sulfurique.

Le gaz sulfureux semble ici plus stable que le gaz carbonique, contrairement à ce que l'on aurait pu croire.

Gaz sulfureux et oxyde de carbone. — 1° Le mélange, fait à volumes égaux sur le mercure, a été dirigé lentement à travers un tube de porcelaine très étroit, rouge de feu. On a recueilli :

	Gaz	
	moyen.	final.
SO^2	47	37
CO^2	9	20
CO	44	43

Il s'est produit du soufre. Il n'y avait ni oxysulfure de carbone ni sulfure de carbone, en proportion notable.

Ainsi l'oxyde de carbone a réduit le gaz sulfureux

$$2CO + SO^2 = 2CO^2 + S.$$

Mais la réduction est demeurée incomplète, conformément à ce que l'expérience faite avec l'acide carbonique permettait de le prévoir.

2° On a mêlé 2^{vol} d'oxyde de carbone et 1^{vol} de gaz sulfureux, et on les a introduits dans un tube de verre, pourvu

d'électrodes de platine; puis on a scellé le tube (p. 548). On a fait passer une série d'étincelles. Voici deux essais :

	Après une demi-heure.	Après deux heures.
Diminution........	14	28
SO^2..............	20	6
CO^2............	18	9
CO.............	48	57

Ni sulfure ni oxysulfure de carbone.

On voit encore ici la réduction de l'acide sulfureux par l'oxyde de carbone. Mais, circonstance remarquable, une portion considérable du premier gaz se détruit pour son propre compte, sans céder son oxygène à l'oxyde de carbone et en fournissant ce même composé de soufre, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, déjà signalé et qui se condense aux parois du tube.

La même expérience, répétée sur le mercure, avec de fortes étincelles, dans l'espace de quatre heures, a déterminé la destruction totale de l'acide sulfureux, avec production d'un mélange renfermant :

CO^2............	24
CO.............	75
O..............	1

C'est que le mercure absorbe l'acide sulfurique anhydre et l'élimine, en formant un sous-sulfate.

IV. — Composés salins.

Tous les oxysels alcalins du soufre étant ramenés vers le rouge à l'état de sulfate et de sulfure, j'ai surtout envisagé ces deux sels, ainsi que le carbonate de potasse, et je les ai fait agir au rouge sur le soufre, sur le carbone et sur leurs oxydes gazeux. Les sels étaient contenus dans des nacelles disposées dans un tube de porcelaine (p. 550 et 551).

Sulfate de potasse et acide carbonique. — Au rouge vif, pas d'action. A une température plus haute, il conviendrait sans doute de tenir compte de la dissociation des sulfates, observée par M. Boussingault.

Sulfate de potasse et oxyde de carbone. — Au rouge vif le sulfate a été changé en sulfure, ou plutôt en polysulfure ([1]), renfermant quelques flocons de carbone, et l'on a recueilli un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : la proportion relative du premier gaz variant entre les 4 cinquièmes et la moitié, suivant la vitesse du courant et la température.

La réaction principale est ici la suivante :

$$SO^4K + 4CO = KS + 4CO^2.$$

Il y a une trace de carbonate.

L'*action* réductrice du *charbon sur le sulfate de potasse* est trop connue pour qu'il m'ait paru utile de la reproduire.

Sulfate de potasse et acide sulfureux. — Au rouge vif, pas d'action.

Sulfate de potasse et soufre. — On peut évaporer le soufre en présence du sulfate de potasse, sans qu'il y ait réaction, pourvu que l'on se maintienne au-dessous du rouge.

Au contraire, dans un tube de porcelaine rougi, la vapeur de soufre réduit le sulfate de potasse, avec production de polysulfure et de gaz sulfureux :

$$SO^4K + 5S = KS^3 + 2SO^2.$$

Cette transformation n'a jamais été totale. Elle paraît

([1]) La formation constante du polysulfure, dans les actions pyrogénées qui fournissent le sulfure, a été remarquée par Gay-Lussac, Berzélius et Bauer. Elle tient à quelque réaction mal connue, telle que la formation d'un oxysulfure de potassium.

d'ailleurs représenter le terme ultime d'une suite de changements, où interviennent les oxysels inférieurs du soufre; composés dont on retrouve, en effet, des traces en ménageant l'action. Il suffit alors de dissoudre le sulfure, à l'abri de l'air, dans une solution étendue et acidulée d'acétate de zinc, bien purgée d'oxygène au préalable au moyen d'un courant prolongé d'azote : la liqueur filtrée contient une petite quantité de sulfate et d'hyposulfite.

La réaction bien connue du sulfure de carbone sur le sulfate de potasse, qu'il change en sulfure, peut être regardée en bloc comme la somme de celle du soufre et du carbone; mais elle serait aussi précédée par des composés intermédiaires, tels que le sulfocarbonate, d'après M. Schöne.

Soufre et carbonate de potasse. — C'est là une réaction des plus étudiées. Au rouge, elle fournit du sulfure, du sulfate et de l'acide carbonique :

$$4CO^3K + 16S = 3KS^5 + SO^4K + 4CO^2.$$

Mais ce sont aussi les termes extrêmes de réactions successives : l'hyposulfite, par exemple, se formant à 250°, d'après Mitscherlich.

Carbone et carbonate de potasse. — Rappelons que cette réaction fournit au rouge vif de l'oxyde de carbone et du potassium, non sans formation de divers composés secondaires, tels que les acétylures. La dissociation du carbonate de potasse intervient d'ailleurs (Deville).

Carbonate de potasse et acide sulfureux. — Si le gaz passe rapidement, le sel chauffé au rouge se change en sulfate, avec une trace seulement de sulfure. Il ne saurait en être autrement, le sulfite étant changé en sulfate dans ces conditions par la seule action de la chaleur.

Si le courant est lent, le sulfure augmente.

Acide carbonique et sulfite. — Il se forme du sulfate, du polysulfure et un peu de carbonate.

Le métasulfite (bisulfite anhydre) donne les mêmes produits.

Acide carbonique et polysulfure de potassium. — Le polysulfure était placé dans une nacelle, tel qu'il a été obtenu au moyen du sulfure de carbone et du sulfate de potasse (p. 550).

En opérant dans un tube rouge, il se sublime du soufre et le gaz dégagé renferme environ 3 centièmes d'un mélange d'oxyde de carbone, d'acide sulfureux et d'oxysulfure. C'est la même réaction que celle du soufre sur l'acide carbonique, attribuable à la dissociation de ce composé.

Un peu de carbonate alcalin a été observé; ce sel paraît résulter aussi de la même dissociation : l'oxygène que celle-ci fournit concourant avec l'excès d'acide carbonique pour déplacer le soufre.

De ces faits résulte plus d'une conséquence, relativement à l'étude des réactions produites pendant l'explosion de la poudre. Par exemple, si le carbonate de potasse subsiste en quantité notable en présence du soufre, résultant de la dissociation du polysulfure produit simultanément, c'est apparemment que ces deux sels ne prennent pas naissance au même point de la matière en ignition. Ce même soufre devrait attaquer aussi le sulfate de potasse. L'oxyde de carbone détruirait également le sulfate, s'il se formait au même endroit, ou s'il demeurait quelque temps en contact avec le sel fondu, etc. On voit par là comment le caractère plus ou moins homogène du mélange initial, la durée plus ou moins grande de la combustion, et la vitesse variable du refroidissement peuvent faire varier la nature des produits ultimes, entre des limites extrêmement étendues.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DU THORIUM;

Par M. L.-F. NILSON.

Les expériences dont nous allons nous occuper sont faites : 1-6 avec le sulfate *a*, quatre fois précipité à l'état hydraté; 7-10, au contraire, avec le sulfate *b* qui resta dissous dans l'eau mère du sel *a*. La solution du sel *a* cristallisa à 15° et déposa de grands cristaux brillants, tandis que la solution du sulfate *b* sépara à 25° des cristaux moins considérables et opaques. Les sulfates cristallisés perdent leur eau de cristallisation à une température peu élevée, donnant du sulfate anhydre qui, chauffé au blanc, laisse un résidu de thorine pure. L'exactitude des expériences dépend du degré de perfection avec lequel on réussit à éliminer les erreurs de pesée qui proviennent de l'hygroscopicité des substances pesées. Le sel *a* correspondait parfaitement à la formule $Th, 2SO^4 + 9H^2O$ et, soigneusement séché, il était inaltérable à l'air. Le sulfate anhydre étant au contraire assez hygroscopique, j'ai préféré partir du sel cristallisé; mais ce fut impossible pour le sel *b*, qui ne contenait que 8^{mol} d'eau, parce qu'il absorba un peu d'humidité de l'air pendant la pesée. Je suis donc parti, dans les expériences 7-10, du sulfate anhydre qui en provenait.

En employant des desséchants contenant P^2O^5 et en éliminant rigoureusement toutes les erreurs qui influent sur les pesées, je suis arrivé à des nombres particulièrement correspondants. Pour le sel cristallisé, le calcul est établi selon le rapport $9H^2O + 2SO^3 : ThO^2$, mais on pourrait aussi calculer suivant $9H^2O : ThO^2$ ou $2SO^3 : ThO^2$, et l'on obtiendrait alors les nombres peu différents 57,98 et 58,23; le nombre 58,11 pour l'équivalent du thorium, qui est tiré du premier rapport et qui est précisément la moyenne des autres, prouve l'exactitude des expériences.

EXPÉRIENCES.	SULFATE PESÉ.	PERTE DE H^2O.		PERTE DE SO^3.		PERTE DE $H^2O + SO^5$.		THORINE OBTENUE.		ÉQUIVALENT DU THORIUM.	POIDS ATOMIQUE DU THORIUM.
	Grammes.	Grammes.	Pour 100.	Grammes.	Pour 100.	Grammes.	Pour 100.	Grammes.	Pour 100.	Oxygène = 8 Soufre = 16	Oxygène = 16 Soufre = 32
a. 1....	2,0549	0,5666	27,573	0,5616	27,330	1,1282	54,903	0,9267	45,097	58,10	232,40
2....	2,1323	0,5877	27,562	0,5831	27,346	1,1708	54,908	0,9615	45,092	58,11	232,43
3....	3,0017	0,8278	27,578	0,8207	27,341	1,6485	54,919	1,3532	45,081	58,08	232,32
4....	2,7137	0,7486	27,586	0,7416	27,328	1,4902	54,914	1,2235	45,086	58,12	232,50
5....	2,6280	0,7246	27,572	0,7185	27,340	1,4431	54,912	1,1849	45,088	58,10	232,39
6....	1,9479	0,5370	27,568	0,5324	27,332	1,0694	54,901	0,8785	45,099	58,13	232,52
Moyennes.	//	//	27,573	//	27,336	//	54,909	//	45,091	58,11	232,43
b. 7....	1,4467	//	//	0,5454	37,700	//	//	0,9013	62,300	58,10	232,39
8....	1,6970	//	//	0,6398	37,702	//	//	1,0572	62,298	58,10	232,38
9....	2,0896	//	//	0,7879	37,706	//	//	1,3017	62,294	58,08	232,34
10....	1,5710	//	//	0,5923	37,702	//	//	0,9787	62,298	58,10	232,38
Moyennes.	//	//	//	//	37,703	//	//	//	62,297	58,09	232,37

Ces chiffres nous permettent de conclure : 1° que les sulfates *a* et *b* contiennent un métal exactement du même équivalent; 2° que le sulfate du thorium, préparé selon la méthode que nous avons exposée dans une Note précédente, était d'une homogénéité incontestable; 3° que l'équivalent de thorium est égal à 58,10, si celui de l'oxygène est égal à 8, et du soufre égal à 16. Une détermination de la chaleur spécifique du métal décidera bientôt, je l'espère, quel multiple on doit prendre définitivement pour le poids atomique. Quant à présent, je l'admets quadrivalent.

Les déterminations anciennes du poids atomique de thorium ont amené des nombres si divergents qu'il suffit de les citer pour pouver qu'on ne peut les regarder que comme des expressions approximatives de la valeur cherchée : ainsi l'analyse du sulfate simple et double de Berzelius en 1829 conduit aux nombres 239,52; 235,43; 236,99 et 240,20; M. Chydenius tire en 1861 de l'analyse du sulfate, de l'acétate, du formiate, de l'oxalate, les valeurs 237,40; 237,30; 241,80; 231,39; M. Delafontaine est arrivé en 1863 aux nombres 232,11; 234,48; 229,05; 235,40 à la suite de ses nombreuses analyses du sulfate anhydre et hydraté.

En dernier lieu (1874), M. Clève a publié deux séries de déterminations bien correspondantes. Dans l'une, il a obtenu comme moyenne de six expériences le nombre 233,8 par la calcination du sulfate anhydre et le dosage de la théorie restante; dans l'autre, il a trouvé le nombre 233,96 comme moyenne de quatre expériences, en oxydant l'oxalate $Th\,2C^2O^4 + 2H^2O$ par l'oxygène et en dosant l'acide carbonique produit et la thorine, qui restait après la combustion : son calcul se basait sur le rapport $4CO^2 : ThO^2$. Il admet ainsi le nombre 234 comme poids atomique du thorium.

La concordance remarquable des deux séries d'expériences est bien propre à inspirer la confiance. Les sels

examinés contenaient sans doute aussi de la thorine très pure, mais l'hygroscopicité des substances pesées, surtout celle de la thorine, n'a pas été assez prise en considération dans ces expériences, ainsi que dans toutes les précédentes. Cette propriété de la terre exerce cependant une assez grande influence sur les pesées pour expliquer entièrement la différence qui existe entre nos résultats. Un simple calcul prouve qu'il suffit d'une légère augmentation du poids de la thorine pesée, qu'elle pourrait facilement tirer de l'humidité de l'air pour élever le poids atomique de 232,4 à 234.

De plus, la concordance des deux séries d'expériences de M. Clève est sans doute plus apparente que réelle. En calculant le poids atomique selon le rapport

$$2H^2O + 4CO^2 : ThO^2$$

dans l'analyse de l'oxalate, on obtient le nombre 231,76, qui est beaucoup inférieur à l'autre (234). Il faut donc en conclure que la méthode employée pour l'analyse est accompagnée d'une erreur constante et il n'est pas difficile d'en découvrir certaines causes. Dans la combustion des matières organiques, on éprouve, comme on sait, une petite perte à peu près inévitable de carbone, environ 0,1 pour 100. Si l'on admet que M. Clève n'y a pas échappé, le poids atomique du thorium s'abaisse à 231,45 ou à peu près au même nombre dérivé du rapport

$$2H^2O + 4CO^2 : ThO^2 (231,76).$$

M. Chydenius a obtenu aussi par l'analyse de l'oxalate 231,39.

En calculant la composition de l'oxalate à l'aide du poids atomique, dérivé de l'analyse en question, on obtient :

	Calculé.		Trouvé. (Clève).
ThO^2	265,96	59,64	59,44
$4CO^2$	176,00	39,47	39,34
4H	4,00	0,89	1,22
	445,96	100,00	100,00

On voit par là : 1° que la perte se monte en effet à 0,33 pour 100, tandis que la perte de 0,1 pour 100 de carbone correspond à 0,367 pour 100 de l'acide carbonique; 2° que les valeurs calculées et trouvées ne présentent pas entre elles une concordance telle, qu'on est autorisé à l'exiger dans les expériences faites pour établir le poids atomique d'un élément.

Enfin, la méthode employée pour le dosage de l'acide carbonique après la combustion de l'oxalate peut aussi occasionner une petite erreur. Il fut absorbé dans un appareil à boules de Liebig et déterminé à la manière ordinaire comme augmentation de poids de celui-ci. Pourtant, comme on le sait, les vases de verre ne peuvent servir aux pesées délicates qu'en employant comme tare un vase de verre de volume et de poids égaux aux leurs.

Après avoir éliminé soigneusement toutes les erreurs de pesée et prouvé d'ailleurs que le sulfate employé pour mes déterminations était parfaitement homogène, je crois qu'on peut admettre le nombre, tiré de mes recherches, comme l'expression la plus correcte pour l'équivalent du thorium.

La densité de la thorine, obtenue par la calcination du sulfate *a*, était égale à 10,2207 et celle du sulfate *b*, égale à 10,2198. Par conséquent, le produit examiné était aussi sous ce rapport tout à fait homogène. Le nombre 10,22 diffère beaucoup des valeurs auxquelles sont arrivés Berzelius, Damour et Chydenius : 9,402, 9,366, 9,228, sans doute, parce que j'ai examiné une terre pure et exclu les erreurs dues à l'air adhérent.

SUR LES PROPRIÉTÉS DU THORIUM MÉTALLIQUE;

Par M. L.-F. NILSON.

En 1829, Berzelius a préparé ce métal, en décomposant par le potassium le chlorure anhydre ou le chlorure double de thorium et de potassium. Il obtint ainsi une poudre grisâtre qui prit un éclat métallique sous la pression; elle ne fut oxydée ni par l'eau froide, ni par l'eau chaude, prit feu dans l'air au-dessous du rouge et brûla avec un éclat vif et extraordinaire; attaquée assez lentement par l'acide sulfurique, nitrique et fluorhydrique, elle fut aisément dissoute dans l'acide chlorhydrique chaud, mais les alcalis n'exercèrent aucune action sur elle.

En 1861, M. Chydenius opéra la réduction du thorium de la même manière par le sodium. Le produit obtenu concorde, quant à ses propriétés, avec celui de Berzelius, si ce n'est qu'il s'est dissous plus aisément dans l'acide sulfurique et nitrique à chaud et qu'il fut attaqué par l'acide chlorhydrique très facilement dans un cas, tandis qu'il ne le fut que très peu dans un autre. Sa densité était égale à 7,657 et 7,795.

Revenant sur la réduction du thorium, je l'ai opéré, en chauffant avec du sodium le chlorure double anhydre de thorium et de potassium, et en ajoutant à ce mélange du chlorure de sodium, le tout dans un creuset de fer de la même construction que M. Otto Pettersson et moi nous avons imaginée pour la réduction de glucinium, et dont M. Zimmermann s'est récemment servi aussi pour la préparation de l'uranium métallique. La décomposition a lieu déjà au rouge et est achevée en quelques minutes.

Après le traitement du résidu par l'eau et les chlorures étant dissous, il reste une poudre grisâtre, pesante et

scintillante qui, regardée sous le microscope, consiste en cristaux fort petits, plus ou moins brillants et intimement unis en petits agrégats. Quelques-uns de ses cristaux sont combinés à de petites lamelles minces d'un éclat rappelant l'argent ou le nickel, qui produisent l'aspect scintillant de la poudre et se présentent à l'œil nu sous la forme de petites écailles.

Le thorium métallique est cassant et presque infusible; la poudre prend un éclat métallique sous la pression, est inaltérable dans l'air à la température ordinaire ainsi qu'à 120°, prend feu dans l'air ou dans l'oxygène au-dessous du rouge et s'oxyde avec un éclat éblouissant, en donnant un résidu de thorine parfaitement blanc.

Chauffé avec le chlore, le brome, l'iode et le soufre, il brûle dans les vapeurs des métalloïdes, en se combinant avec elles.

L'eau n'attaque le métal ni à froid, ni à chaud.

L'acide sulfurique étendu occasionne un dégagement d'hydrogène, très faible à froid, un peu plus rapide à chaud, mais cet acide ne l'attaque que très lentement; l'acide sulfurique concentré agit aussi très légèrement à chaud, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique étendu, ou même concentré, n'exerce presque aucune action sur lui ni à froid ni à chaud, fait d'autant plus remarquable que le thorium, à une température élevée, a une très vive affinité pour l'oxygène. L'acide chlorhydrique étendu dissout le métal assez lentement même à chaud; l'acide fumant l'attaque au contraire très facilement; l'eau régale agit de même, mais les alcalis sont sans action.

Comme on le voit, le métal examiné se comporte donc, avec les agents en question, de la même manière que celui de Berzelius.

Le microscope fait voir que les petites lamelles minces, de l'éclat de l'argent, qui sont mêlées à la poudre grisâtre

dont se compose le métal, consistent en une infinité de petites tables d'un aspect tout à fait hexagonal. Cependant, en soumettant ces cristaux, — si minimes que leur diamètre n'excède pas $0^{mm},15$, — à une étude fort délicate, M. Brögger a réussi à constater qu'ils forment en effet une combinaison entre l'octaèdre et le tétraèdre du système régulier, fait d'autant plus intéressant que le silicium cristallise sous la même forme et qu'il existerait ainsi entre ces deux éléments une analogie remarquable.

Après la réduction, l'oxygène n'étant pas parfaitement exclu, j'ai recueilli à part le métal qui se trouvait dans les parties supérieures de la cavité du creuset et celui qui était renfermé dans le chlorure de sodium fondu dans les parties inférieures, en supposant que le premier *a* serait plus mêlé de thorine que l'autre *b*. Après que le métal fut parfaitement lavé avec de l'eau, puis avec de l'alcool, enfin avec de l'éther et séché à 110°-120°, la densité du métal *a* fut trouvée égale à 10,7824, celle du métal *b* égale à 10,9901 et 11,0102. Les déterminations furent exécutées à 17° dans le benzol, d'après la méthode de M. Otto Pettersson, qui exclut toutes les erreurs par l'air adhérent, et la densité du benzol fut exactement déterminée d'avance à la même température.

L'analyse des deux échantillons du métal ayant donné :

	a.	*b.*
Th...........	78,04	79,31
ThO^2........	21,12	19,85
Fe...........	0,84	0,84
	100,00	100,00

et les deux préparations étant ainsi presque de la même composition, il est clair que la valeur supérieure à 11,00 dépend seulement de ce que le métal scintillant répondant à cette densité était plus distinctement cristallisé que celui de la densité 10,7824, qui était au contraire tout à fait terne.

Toutefois, on peut conclure que le métal obtenu par M. Chydenius, d'une densité égale à seulement 7,657-7,795, contenait beaucoup de matières étrangères, provenant sans doute du tube de verre où il avait été préparé.

La densité du thorium métallique pur se calcule donc à 11,230 pour le métal scintillant et à 10,968 pour le métal terne; la moyenne est égale à 11,099 (la densité $Fe = 7,7$, $ThO^2 = 10,22$).

Il suit de là : 1° que le volume atomique du thorium est égal à 20,44, laquelle valeur coïncide avec les volumes atomiques du zirconium, 21,7, du cérium, 21,1, du lanthane, 22,6, et du didyme, 21,5; cette analogie n'est certainement pas un fait du hasard : elle me paraît plutôt confirmer l'opinion que j'ai émise autrefois, par suite de mes recherches sur les sélénites, sur certains chloroplatinates, sur les chloroplatinites, etc. : savoir, que les éléments des terres rares forment une série des métaux quadrivalents; et 2° que la chaleur atomique de l'oxygène dans la thorine est égale à 4,08, tandis que la même valeur pour les bioxydes suivants est presque identique :

	ThO^2.	ZrO^2.	SiO^2.	CeO^2.	TiO^2.	SnO^2.	MnO^2.
Chaleur atomique de l'oxygène	4,08	3,58	3,70	4,37	3,79	3,69	3,57

J'ai déterminé la chaleur spécifique du thorium avec le calorimètre à glace, en employant 3gr,1752 de préparation à densité 11,00, renfermés dans une petite capsule de verre pesant 0gr,7151. Chauffée pendant une heure par des vapeurs d'eau à la température T, observée par un thermomètre de Geissler et parfaitement en accord avec la pression atmosphérique B; la capsule fut jetée dans le calorimètre et occasionna, refroidie à 0°, les changements suivants dans la position du fil de mercure dans son échelle en millimètres M :

Expériences.	M.	T.	B.
1	431,00	99,75	752,9
2	433,65	100,10	762,8
3	433,90	100,15	763,7
4	435,27	100,50	773,7
5	436,21	100,50	773,8
6	435,79	100,45	772,6

La chaleur spécifique du verre employé étant évaluée dans les mêmes circonstances à 0,1989, et celle de la thorine pure à 0,0551, tandis que la préparation du métal examiné était composée de $0^{gr},0266$ Fe, $0^{gr},6303$ ThO^2 et $2^{gr},5183$ Th ; on calcule, en soustrayant les valeurs pour le fer et la thorine, que $2^{gr},6183$ de thorium métallique pur, refroidi de 100° à 0°, ont émis les calories suivantes ($17^{mm},372$ de l'échelle $= 1^{cal}$), d'où se déduit la chaleur spécifique suivante :

Expériences.	Calories.	Chaleur spécifique du thorium.
1	6,874	0,02730
2	6,940	0,02756
3	6,942	0,02757
4	6,933	0,02754
5	6,987	0,02774
6	6,976	0,02770
Moyennes	6,642	0,02757

Conclusion. — Si l'on applique la loi de Dulong et Petit à la chaleur spécifique trouvée, il suit évidemment que le thorium est quadrivalent, car la chaleur atomique du $\overset{IV}{Th} = 232,4$, calculée conformément à la loi, égale 6,4 ou, selon les expériences spéciales :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Moyenne
Chaleur atomique	6,34	6,40	6,40	6,40	6,45	6,44	6,41

Ainsi, il est péremptoirement prouvé que le thorium, avec son seul oxyde ThO^2, prend sa vraie place entre les

éléments quadrivalents, comme on l'a entrevu depuis longtemps.

On me permettra, en terminant ce Mémoire, de résumer les raisons qui, s'appuyant sur les analogies actuelles entre le thorium et d'autres éléments d'une tétratomicité déjà connue, ont amené cette conclusion et la confirment :

1. Chaleur atomique du thorium, $\overset{\text{IV}}{\text{Th}} = 232,4$, égale à 6,4 (Nilson, 1883).

2. Volume atomique du thorium = 20,94 ; analogie avec Zr, Ce, La, Di (Nilson, 1882).

3. Forme cristalline du thorium ; isomorphie avec Si (Brögger, 1882).

4. Forme cristalline de la thorine ; isomorphie avec ZrO^2, TiO^2, SnO^2 (Nordenskiöld, 1860).

5. Forme cristalline du thorite : isomorphie avec le zircone (Rammelsberg et Nordenskiöld, 1860).

6. Volume moléculaire de la thorine ; analogie avec CeO^2 et UO^2 (Nilson et Pettersson, 1880).

7. Chaleur moléculaire de la thorine ; analogie avec ZrO^2, $ZrSiO^4$, CeO^2, TiO^2, SnO^2, MnO^2 (Nilson et Pettersson, 1880).

8. Chaleur atomique de l'oxygène en ThO^2 ; analogie avec les mêmes conbinaisons (Nilson, 1883).

9. Composition des fluosels doubles de thorium ; analogie avec Zr (Delafontaine, 1883).

10. Composition du chloroplatinate de thorium ; analogie avec Sn et Zr (Nilson, 1876).

11. Le thorium se combine avec du platine en un alliage fusible ; analogie avec Si (Nilson, 1883).

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXX (5ᵉ SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXX (5e SÉRIE).

PLANCHES.

Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

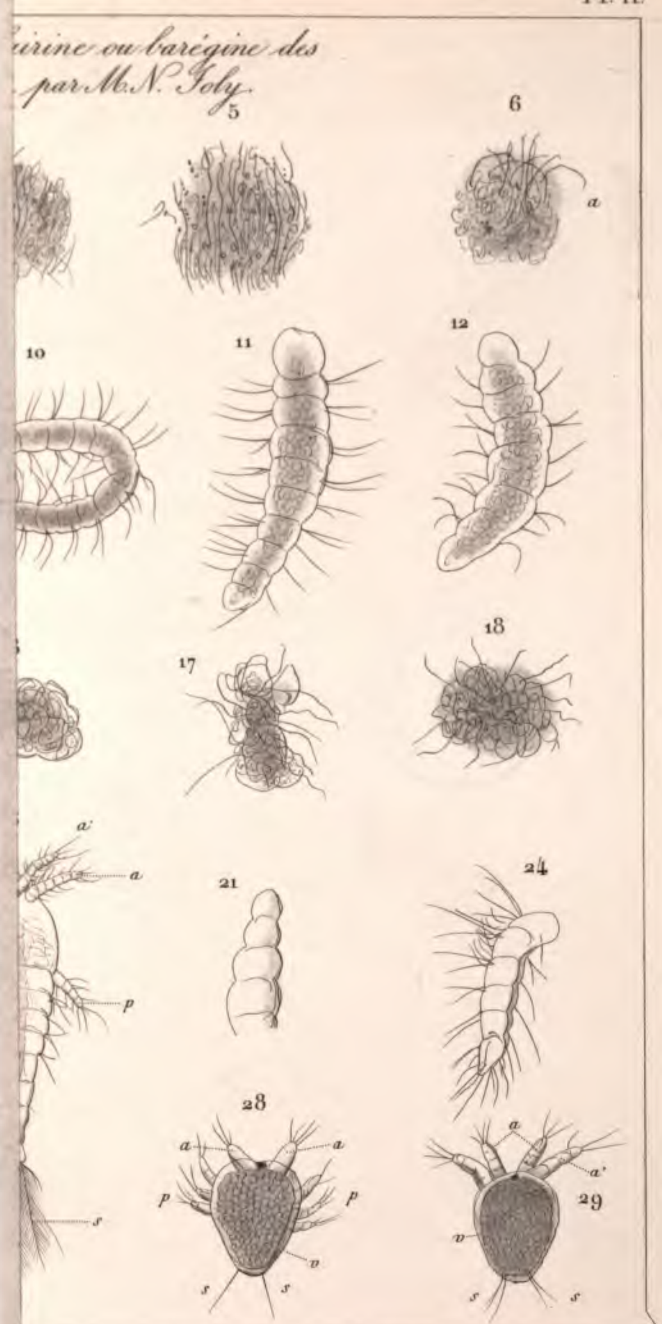
576a

SPECTRES D'ÉMISSION INFRA-ROUGES
...IQUES DANS L'ARC VOLTAÏQUE

Gravé par C. Legras



THE ASTOR LIBRARY



J. Blanadet sc.


THE ASTOR LI

